

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КУЦЕНКО ВАЛЕРІЯ ЄВГЕНІЇВНА

УДК 539.233, 539.61, 544.72

ДИСЕРТАЦІЯ
ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХОНЬ
ВИСОКОВПОРЯДКОВАНИМИ ОРГАНІЧНИМИ ПЛІВКАМИ

01.04.04 – фізична електроніка

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

В.Є. Куценко

Науковий керівник: доктор фіз.-мат. н., чл.-кор. НАН України
Марченко Олександр Анатолійович

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Куценко В.Є. Функціоналізація атомно-гладких поверхонь високовпорядкованими органічними плівками. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. – Інститут фізики НАН України, Київ, 2019.

Дослідження останніх десятиліть вказують на важливу роль надтонких органічних плівок (зокрема моношарових) у фізиці, хімії, матеріалознавстві, електроніці, біології, медицині тощо. Саме тому актуальним є питання закономірностей самовпорядкування органічних молекул на різних типах підкладок, окремим аспектам якого і присвячено представлену роботу.

Адсорбційна система *n*-алкан/графіт є класичною модельною системою для досліджень фізадсорбції органічних молекул. Незважаючи на цей факт, дослідження *n*-алканів на графіті все ще залишаються фрагментарними. Більшість з них присвячені однокомпонентним плівкам, сформованим молекулами середньої довжини. У той же час, можна очікувати, що багатокомпонентні плівки з молекул різних довжин можуть мати більш багатий спектр структур з іншими фізичними властивостями. Структурні дослідження змішаних *n*-алканів, а також дослідження їх фізичних властивостей вкрай обмежені. Зокрема, дослідження трибологічних властивостей моношарів *n*-алканів на графіті знаходяться на початковій стадії, здебільшого із-за відносно слабкої Ван дер Ваальсової взаємодії молекул з підкладкою, а також браку неруйнівних методів дослідження. Такі дослідження проводилися лише для зносостійких хемосорбованих моношарів аліфатичних тіолів. Однак, вони здебільшого проводились з використанням шорстких поверхонь без належного контролю структури моношарів до та після вимірювань. Крім того, характеристика органічних плівок значно ускладнюється у випадках, коли в якості носіїв моношару використовуються наночастинки.

В роботі осадженням із розчину у тетрадекані отримані моношари *n*-алканів (C_nH_{2n+2} з $n = 16, 24, 30, 34, 48, 50, 60$) та їх бінарних сумішей

($C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$) на атомно-гладеньких поверхнях графіту та Au(111). Встановлено, що структури пакування моношарів середньоаланцюжкових алканів ($n = 24, 30, 34$) відповідають моделі Грожека. Однак, було виявлено ряд відхилень від цієї моделі: розмитість борозенок між ламелями, немонотонна модуляція яскравості вздовж головних осей молекул. Для «довгих» n -алканів ($C_{48}H_{98}$, $C_{50}H_{102}$, $C_{60}H_{122}$) були отримані моношари з косокутним пакуванням, у якому орієнтація молекул відхиляється від кристалографічного напрямку $\langle 100 \rangle$ поверхні графіту. Для «короткого» n -гексадекану ($C_{16}H_{34}$) виявлено ефект солідифікації моношару за температури вищої ніж температура плавлення відповідних об'ємних кристалів.

Для бінарних сумішей, були отримані смектичні моношари $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ (на графіті) та нематичні моношари $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ (на графіті та Au(111)).

Для сумішей $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ (50:50) отримані моношари зі співдсорбцією молекул. Характерною особливістю таких моношарів є наявність точкових дефектів у ламелях, зумовлених вбудовуванням пар молекул $C_{16}H_{34}$ у ламелі $C_{34}H_{70}$. Спостереження динаміки (появи-зникнення) дефектів виявляють, що моношари $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ знаходяться у динамічній рівновазі із навколишнім розчином молекул.

Було встановлено, що аномалії пакувань молекул алканів спричинені деформацією моношару (стиском або розтягом) внаслідок несумірності між періодами підкладки та решітки графіту. Тоді як, формування нематичної фази в моношарах $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ спричинене як (i) несумірністю молекула-підкладка, так і (ii) відхиленням від кратного співвідношення між довжинами молекул.

Виявлено вплив модифікації поверхні Au(111) моношарами аліфатичних тіолів на її змочуваність. Експериментально показано, що збільшення полярності функціональних ($OH \rightarrow COOH \rightarrow SH \rightarrow CH_3-$) груп призводить до підсилення змочування. Показано, що зі зростанням довжини алкільного ланцюга гідрофільність зменшується. Виявлено ефект збільшення з часом гідрофобності поверхні функціоналізованої SH-групами.

Розроблено та апробовано технологію синтезу наночастинок Au у дейтерованій воді (D_2O), яка дозволяє за допомогою методу малокутового розсіювання нейтронів досліджувати структуру та морфологію стабілізуючого шару на поверхні наночастинок. Показано, що стабілізуючий цитратний шар містить у собі молекули води, у якій проводиться синтез, а його товщина складає $\sim 1,25$ нм.

Було досліджено кінетику адсорбції аліфатичних тіолів на поверхні сферичних наночастинок Au ($r \sim 8$ нм). Встановлено, що час заміщення цитратного стабілізуючого шару наночастинок золота молекулами аліфатичних тіолів залежить від типу функціональної групи та концентрації розчину.

Ключові слова: сканувальна тунельна мікроскопія, атомно-гладкі поверхні, моношарові органічні плівки, наночастинки золота, гідрофільність, коефіцієнти тертя, локалізований поверхневий плазмонний резонанс.

ABSTRACT

Kutsenko V.Ye. Functionalization of atomically flat surfaces by highly ordered organic films. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences (PhD) in the specialty 01.01.04 - Physical Electronics. - Institute of Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

Recent studies indicate the important role of organic films (including monolayer films) in physics, chemistry, materials science, electronics, biology, medicine, etc. Therefore, the question of self-ordering of organic molecules on different substrates are of particular interests. This work is devoted to some aspects of self-assembling of organic molecules on atomically flat surfaces.

The adsorption system n-alkane/graphite is a classical model system for investigations of physical adsorption of organic molecules. Despite this fact, studies devoted to n-alkanes on graphite are still fragmentary. Most of them are dedicated to single component films formed by molecules with middle length. In the meantime multicomponent films can be expected to have richer range of structures with new physical properties. However structural studies of mixed n-alkane monolayers and their physical properties remain extremely limited. In particular, the studies of tribological

properties of n-alkane monolayers on graphite are at the initial stage mainly because of their relatively weak Van der Waals molecule-substrates interaction and lack of nondestructive methods of investigation. Such tribological studies were conducted only for wear-resistant chemisorbed monolayers of aliphatic thiols. However, these studies were performed with rough surfaces and without proper controlling of monolayer structure before and after measurements. In addition, characterization of organic films is much more complicated in the case of nanoparticles used as molecular carriers.

In the present work the monolayers of n-alkanes (C_nH_{2n+2} with $n = 16, 24, 30, 34, 48, 50, 60$) and their binary mixtures ($C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$) on atomically flat graphite and reconstructed Au (111) surfaces were obtained by deposition from liquid (n-tetradecane $C_{14}H_{30}$). It was found that for medium-chain molecules (with $n=24, 30, 34$) the monolayer structures correspond to the generally accepted Grozhek's model. However, a number of deviations from this model were discovered: blurring of furrows between lamellas; non monotonic modulations of STM-contrast along the main molecular axes. For monolayers of “long” alkanes ($C_{48}H_{98}$, $C_{50}H_{102}$, $C_{60}H_{122}$) the oblique packing with deviation of molecular axes from crystallographic direction $\langle 100 \rangle$ was observed. For “short” hexadecane molecules ($C_{16}H_{34}$) the effect of monolayer solidification at temperature, which is much higher than the melting point of corresponding bulk crystal.

For alkane binary mixtures, smectic monolayers of $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ (on graphite) and nematic monolayers of $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ and $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$ (on graphite and Au(111)) were obtained.

Co-adsorption of $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ (50:50) mixture was observed. The STM-images of such monolayers have characteristic pinhole-like defects within lamellae caused by incorporation of $C_{16}H_{34}$ molecular pairs into the $C_{34}H_{70}$ lamellae. Visible dynamics (appearance-disappearance) of pinhole defects evidences that binary $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ monolayer is in dynamic equilibrium with surrounding solution.

It has been established that packing anomalies of alkanes are caused by deformation of monolayers (compression or tensile) due to the disparity between

periods of substrate and lattice of graphite. Whereas, the formation of nematic phase in binary $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ monolayers is caused by both: (i) incommensurability of the substrate and molecules and (ii) by the deviation from multiple ratio between doubled length of short molecules and length of longer one.

The effect of modification of Au (111) surface by monolayers of aliphatic thiols on its wettability was also established. It has been found that increasing of polarity of functional groups ($OH \rightarrow COOH \rightarrow SH \rightarrow CH_3$ -) groups leads to an increase of wetting properties. It is shown that with increasing of chain length hydrophilicity is being decreased. It is found that hydrophobicity of the surface functionalized by SH-groups increases with time.

A new technology of synthesis of Au nanoparticles in deuterated water was developed and tested. This technology allows to investigate the morphology of stabilizing layer of nanoparticles using small-angle neutron scattering method. It was shown that the stabilizing citrate layer has a thickness $\sim 1.25\text{nm}$ and contains molecules of water from synthesis environment.

Kinetics of adsorption of aliphatic thiols on the surface of spherical Au nanoparticles ($r \sim 8\text{nm}$) were studied. It was shown that adsorption time depends on type of functional group and concentration of solution.

Keywords: scanning tunneling microscopy, atomic-smooth surfaces, monolayer organic films, gold nanoparticles, hydrophilicity, friction coefficients, localized surface plasmon resonance.

СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Снегір С.В., Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Муха Ю.П., Єременко Г.М., Марченко О.А.. Гідрофілізація поверхні Au(111), функціоналізованої алкан тіолами // Хімія, фізика та технологія поверхні.—2016.—Т.7, №2.—С.167–174.

2. V.Y. Kutsenko., Y.Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O.A. Marchenko, O. Pluchery, S.V. Snegir. Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored

tail groups for attaching gold nanoparticles // Nanotechnology.–2017.–Vol.28,№23.–P.235603(8pp).

3. **V. Y. Kutsenko**, O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, O.A. Marchenko, L.A. Bulavin, S.V. Snegir. Isotope effect in heavy/light water suspensions of optically active gold nanoparticles // Applied Nanoscience.–2018.–DOI:/10.1007/s13204-018-0792-y.

4. S.V. Snegir, O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, M. Krumova, **V.Ye. Kutsenko**, M.V. Avdeev, I.A. Kasatkin, L.A. Bulavin. On the in-depth density distribution of layered assemblies of Au nanoparticles on planar interfaces // Chem. Phys. Lett.–2018.–Vol.706.–P.601–606.

5. T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, **V.Ye. Kutsenko**, O.A., Marchenko. Synthesis and Growth of Au Nanostructures on MoS₂ Interface // Journal of Nano- and Electronic Physics.–2018.–Vol.10,№3.–P.03017(6pp).

6. T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, **V.Ye. Kutsenko**, O.A. Marchenko. Growth of gold nanoprisms on atomically flat mica surface // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.–2018.–Vol.5,№1.–P.105(8pp).

7. Васько А.А., **Куценко В.Є.**, Марченко А.А., Браун О.М., Наумовець А.Г. Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях // Довод. Нас. акад. наук. Укр.–2018.–№11.–P.40-47

8. A.A. Vasko, **V.Ye. Kutsenko**, A.A. Marchenko, O.M. Braun. Lowering of friction in monolayers of mixed alkanes // Tribol. lett.–2019.–Vol.67,№2.–P.47(7pp).

Матеріали та тези конференцій:

9. Ya. Yu. Lopatina, A.I. Senenko, *V.Ye. Kutsenko*, O.A. Marchenko, V.V. Cherepanov. STM-investigation of adsorption of bilayer films of n-alkanes on highly oriented pyrolytic graphite // International Conference «Modern Problems of Surface Chemistry», May 20-21, 2014: abstract. –Kyiv (Ukraine), 2014. – P.137.

10. **Куценко В.Є.**, Лопатіна Я.Ю., Сененко А.І., Снегір С.В., Марченко О.А. Вплив функціоналізації поверхні Au(111) на змочувальні властивості // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів

«Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014: тези – Луцьк (Україна), 2014 – С.157-158.

11. Лопатіна Я.Ю., Куценко В.Є., Снегір С.В., Марченко О.А. СТМ-дослідження адсорбції n-алкантіолів на поверхні Au(111) // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014: тези – Луцьк (Україна), 2014 – С.164-165.

12. Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Kutsenko V.Ye., Marchenko O.A. STM-study of self-assembled organic monolayers on atomically flat surfaces // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), August 26-29, 2015: abstract. –Lviv (Ukraine), 2015. – P.7.

13. Kutsenko V.Ye., Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Marchenko O.A.. Influence of surface functionalization of Au(111) surface on its wetting properties // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), August 26-29, 2015: abstract. –Lviv (Ukraine), 2015. – P.508.

14. V.Ye. Kutsenko, Ya.Yu. Lopatina, S.V. Snegir, A.I. Senenko, O.A. Marchenko. Influence of Au(111) surface functionalization by n-alkanethiols on its wetting properties // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 27 - October 4, 2015: abstract. – Chynadiyovo (Ukraine), 2015. –P.265.

15. Я.Ю. Лопатіна, А.І. Сененко, В.Є. Куценко, О.А. Марченко, Н.Б. Сененко. Хемосорбція органічних молекул на атомно-гладкій поверхні Au(111) // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 8-11 грудня, 2015: тези – Полтава (Україна), 2015. –С. 95-96

16. Lopatina Ya.Yu., Kutsenko V.Ye., Kapitanchuk O.L., Snegir S.V., Marchenko O.A.. Hydrophilicity of Au(111) surface modified by alkanethiols: from molecule to material // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), August 24-27, 2016: abstract. –Lviv (Ukraine), 2016. –P.10.

17. Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Сененко А.І., Марченко О.А., Снегір С.В., Сененко Н.Б.. Структура та змочувальні властивості поверхні Au(111), вкритої самовпорядкованими моношарами алкілдитіолів // IX Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 7-9 грудня, 2016: тези – Полтава (Україна), 2016. – С. 100-103.

18. Borodina T.I., Styopkin V.I., Lopatina Ya.Y., Kutsenko V.E., Vasko A.A. Formation of gold nanoprisms on mica surface // Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface», May 17-18, 2016: abstract. – Kyiv (Ukraine), 2016. – P.89.

19. Borodina T.I., Styopkin V.I., Vasko A.A., Kutsenko V. E., Marchenko A.A.. Formation and growth of gold nanostructures on atomically smooth surfaces of MoS₂, graphite, mica in the non-aqueous medium // IV International Conference «Nanotechnologies», October 24 -27, 2016: abstract.- Tbilisi (Georgia) –P.36.

20. Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko. STM-investigation of monolayer of long chain n-alkanes ($n \geq 50$) on atomically flat surfaces // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. – Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.21.

21. Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Marchenko. Bilayer films of n-Alkanes: STM-study in liquid/solid interface // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.22.

22. Snegir S., Khodko A., Kutsenko V., Stetsenko M., Sysoiev D., Pluchery O., Huhn T. Diarylethene photochromic molecules in design of downscaled contact electrodes made of Au nanoparticle assemblies // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.393.

23. Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, O.L.Kapitanchuk, S.V. Snegir, A.A. Marchenko. Formation of disulfide bonds in alkyldithiol monolayers: STM study and DFT modelization // V International research and practice conference: Nanotechnology

and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.430.

24. V.I.Petrenko, S.V. Snegir, O.P. Artikulnyi, V.Ye. *Kutsenko*, M.V.Avdeev, L.A.Bulavin. Incorporation of water into citrate shell of AuNP assemblies by neutron reflectometry // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.439.

25. *Kutsenko V.Ye.* and Vasko A.A., Marchenko O.A., Senenko A.I. Lowering of friction in monolayers of $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ mixture // VI International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-31, 2018: abstract. –Kyiv (Ukraine), 2018. – P.474.

ЗМІСТ

Зміст	11
Список умовних позначень	13
Вступ	14
Розділ 1. Наномасштабна структура та властивості надтонких органічних плівок	25
<i>1.1. Дослідження моношарів n-алканів та їх похідних на атомно-гладеньких поверхнях</i>	25
1.1.1 Моношари n-алканів на графіті	25
1.1.2. Моношари сумішей n-алканів на графіті та Au(111)	30
1.1.3. Моношари аліфатичних тіолів на Au(111)	33
<i>1.2. Дослідження впливу модифікації поверхні органічними моношарами на її гідрофільні та трибологічні властивості</i>	36
1.2.1. Гідрофільність	36
1.2.2. Трибологічні властивості	37
<i>1.3. Дослідження органічних плівок на поверхні наночастинок золота</i>	38
<i>1.4. Висновки</i>	40
Розділ 2. Матеріали та методи дослідження	42
2.1. Технології приготування об'єктів дослідження	42
2.2. Методи	46
2.3. Висновки	54
Розділ 3. Адсорбція n-алканів	55
3.1. Обґрунтування вибору молекул	55
3.2. Адсорбція C30 та C34	56
3.3. Адсорбція C24	58
3.4. Структурні аномалії пакування моношарів C48, C50 та C60	59
3.4.1. Дефекти пакування C60	60
3.4.2. Метастабільні фази в моношарах довгих n-алканів на графіті	61

3.5. Динаміка у моношарах C50 та C60.....	67
3.5.1. Динаміка доменних стінок в моношарах C50.....	67
3.5.2. Глобальна перебудова моношарів C60.....	70
3.6. Адсорбція C16.....	72
3.7. Адсорбція бінарних сумішей n-алканів кратної довжини.....	81
3.7.1. Адсорбція суміші C16/C34.....	82
3.7.2. Адсорбція сумішей C24/C48 C25/C50 C24/C50.....	89
3.8. Вплив підкладки на структуру моношарів n-алканів.....	92
3.9. Висновки.....	99
Розділ 4. Вплив функціоналізації поверхні на її трибологічні та гідрофільні властивості.....	101
4.1. Трибологічні властивості моношарів n-алканів на графіті.....	101
4.2. Гідрофільність поверхонь Au(111) модифікованих моношаром тіолів.....	103
4.3. Висновки.....	112
Розділ 5. Тонкі органічні плівки на поверхнях наночастинок Au.....	113
5.1. Стабілізуючі цитратні шари.....	113
5.2. Адсорбція молекул аліфатичних тіолів.....	119
5.2.1. Агрегація наночастинок внаслідок адсорбції.....	120
5.2.2. Зміна оптичних властивостей.....	125
5.2.3. Кінетика адсорбції.....	127
5.3. Висновки.....	130
Висновки.....	132
Список цитованої літератури.....	134

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВОПГ – високоорієнтований піролітичний графіт

ОП – органічні плівки

СТМ – сканувальна тунельна мікроскопія

МЛТ – магнітний левітаційний трибометр

АСМ – атомно-силова мікроскопія

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія

ДРС – динамічне розсіяння світла

ПЕГ - поліетиленгліколь

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

СВМ – самовпорядковані моношари

ЛППР – локалізований поверхневий плазмонний резонанс

MUA – 11-меркаптоундеканова кислота

MUOH – меркаптоундеканол

BDT – 1,4-бутандитіол

NDT – 1,9-нонандитіол

AOT – 8-амін-1-октантіол

DDT – 1-додекантіол

MHA – 16-меркаптогексадеканова кислота

SLD – щільність довжини розсіяння

ВСТУП

Дисертаційна робота присвячена дослідженню функціоналізації атомно-гладких поверхонь високовпорядкованими плівками органічних сполук.

Актуальність роботи.

Гіпотетична ідея, про можливість використання нанорозмірних об'єктів в якості базисних елементів в різних пристроях вперше була висловлена Річардом Фейнманом у 1959 році. З того часу створення молекулярних ансамблів з напередзаданими структурними та функціональними властивостями набуло стрімкого розвитку та навіть отримало спеціальний термін «молекулярна архітектура» або «молекулярне зодчество». Дослідження останніх років вказують на важливу роль наноструктур (у тому числі моношарових плівок), у фізиці, хімії, матеріалознавстві, електроніці, біології, медицині та ін. У цьому контексті широкої популярності набув так званий підхід «знизу-вверх», який полягає у тому, що збірка молекулярної структури здійснюється безпосередньо з першоелементів (атомів, молекул, структурних фрагментів біологічних клітин і т.п.). Тому актуальним залишається питання закономірностей самовпорядкування органічних молекул на різних типах підкладок, окремим аспектам якого і присвячено дану роботу, а саме:

- дослідженню самоорганізації n-алканів на атомно-гладкій поверхні графіту, яка є модельною підкладкою для досліджень фізадсорбції органічних моношарів;

- встановленню кореляції між структурою та фізичними властивостями моношару, що представляє інтерес з прикладної точки зору, оскільки стосується проблем створення плівок з напередзаданими властивостями;

- дослідженню впорядкування молекул на наночастинках золота, що важливо для створення наноструктур з особливими електрооптичними властивостями, які широко використовуються у медицині та наноелектроніці, зокрема, оптоелектроніці.

Мета дослідження — встановлення закономірностей самоорганізації надтонких органічних плівок (у тому числі моношарових) аліфатичних сполук та

їх похідних на атомно-гладких поверхнях, а також надання рекомендацій щодо практичного застосування отриманих наноструктур.

Об’єкти дослідження — самовпорядковані моношарові плівки аліфатичних сполук, їх бінарних сумішей та їх похідних на атомно-гладких поверхнях високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ) та Au(111); наночастинки Au.

Предмет дослідження — закономірності самоорганізації молекул аліфатичних сполук та їх похідних на атомно-гладких поверхнях; вплив адсорбованих плівок на фізичні властивості поверхні (змочувальні, трибологічні).

Задачі роботи:

- розроблення технології нанесення моношарових плівок досліджуваних речовин на атомно-гладкі поверхні;
- характеристика отриманих плівок за допомогою методів мікроскопії, спектроскопії, нейтронного та рентгенівського розсіювання а також трибологічних методів та методів дослідження змочувальних властивостей;
- підбір оптимальних параметрів функціонування схеми зворотного зв’язку сканувального тунельного мікроскопа (СТМ), для візуалізації плівок при СТМ-дослідженнях з молекулярним та інтрамолекулярним розділенням;
- дослідження фізичних властивостей отриманих функціоналізованих поверхонь, а також з’ясування впливу компонентного складу плівок на їх змочувальні та трибологічні властивості;
- узагальнення та аналіз отриманих результатів;
- надання рекомендацій щодо можливого практичного застосування отриманих наноструктур.

Методи дослідження

Як основний метод дослідження в роботі використовувався метод сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ), адаптований до інтерфейсів рідина/тверде тіло та повітря/тверде тіло. Трибологічні властивості функціоналізованих поверхонь досліджувалися методом магнітного

левітаційного трибометра (МЛТ) лабораторного виготовлення. Для дослідження змочувальних властивостей плівок використовувався метод статичного крайового кута змочування. Надтонкі плівки на поверхні наночастинок золота досліджувались за допомогою методів атомно-силової (АСМ), сканувально-електронної (СЕМ) та оптичної мікроскопії (ОМ), УФ-видимої спектроскопії, нейтронного розсіювання. Експерименти проводились на експериментальних установках Інституту фізики НАН України, Об'єднаного інституту ядерних досліджень (Дубна, Росія), Університету П'єра і Марії Кюрі (Париж, Франція).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Роботу виконано в рамках наукових програм і тем НАН України:

- «Двовимірні органічні наноструктури з керованими трибологічними і змочувальними властивостями» (2018-2019, державний реєстраційний номер 0118U006125)

- «Розроблення і дослідження двовимірних наноструктур із керованими властивостями на основі надтонких органічних плівок» (2015-2019, державний реєстраційний номер 0115U003677)

- «Розробка системи вимірювання трибологічних характеристик надтонких плівок» (2017-2019, державний реєстраційний номер 0117U005074)

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі вперше виявлено:

1. Виявлено аномалії пакування молекул октатетраконтану ($C_{48}H_{98}$) гексаконтану ($C_{60}H_{122}$) та гексадекану ($C_{16}H_{34}$) на атомно-гладенькій поверхні графіту, які проявляються у відхиленні орієнтації головних осей молекул від кристалографічного напрямку $\langle 100 \rangle$ підкладки. Формування аномальних косокутних пакувань пояснено стиском моношарів внаслідок взаємодії з підкладкою.

2. На прикладі молекул $C_{16}H_{34}$ на поверхні графіту виявлено ефект солідифікації моношару за температури значно вищої за температуру його плавлення.

3. У моношарах бінарних сумішей $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$, $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$ та $C_{24}H_{50}/C_{50}H_{102}$ на поверхнях графіту та Au(111) виявлено формування нематичної фази. Показано, що нематичне пакування зумовлено зменшенням висоти міграційного бар'єру пар сусідніх молекул різної довжини, адсорбованих в одній борозенці.

4. Встановлено залежності гідрофільних властивостей моношарів аліфатичних тіолів від хімічного складу молекул, структури пакування та тривалості функціоналізації поверхні. Показано, що збільшення полярності функціональних груп молекул ($OH- > COOH- > SH- > CH_3-$) підсилює змочуваність, тоді як зі зростанням довжини алкільного ланцюга гідрофільність зменшується.

5. Виявлено ефект збільшення з часом гідрофобності поверхні Au(111), викликаний димеризацією адсорбованих на ній молекул дитіолів. Встановлено, що димеризація молекул відбувається внаслідок асоціації кінцевих SH-груп, спричиненої атмосферним киснем.

6. Запропоновано технологію модифікації синтезу наночастинок Au, яка дозволяє встановлювати компонентний склад та товщину стабілізуючих шарів зовнішньої оболонки ядра наночастинок методом малокутового розсіювання нейтронів.

7. Встановлені емпіричні залежності часу заміщення фізадсорбованого стабілізуючого цитратного шару навколо ядра колоїдних сферичних наночастинок Au моношаром молекул аліфатичних тіолів від їх концентрації та функціональної групи.

Практичне значення отриманих результатів

Матеріали дисертації мають важливе значення з фундаментальної точки зору, оскільки розширюють уявлення про закономірності самоорганізації молекул на атомно-гладких поверхнях. З практичної точки зору:

- неоднорідні моношари з аномальним пакуванням можуть бути використані у якості затравників росту об'ємних кристалів з новим типом симетрії;

- нематичні моношари можуть використовуватись як хімічно інертні лубриканти та консерванти поверхні у технологіях, що потребують тонких молекулярних плівок для захисту рухомих поверхонь (мікроелектромеханічні системи (MEMS), запам'ятовувальні пристрої та ін. прилади наномеханіки);

- розроблені методи нанесення органічних плівок можуть бути покладені в основу технології для приготування поверхонь з напередзаданими властивостями;

- технології приготування функціоналізованих наночастинок благородних металів можуть бути використані при розробці наноконтактів та нанооб'єктів для інкорпорації у біологічні клітини.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертації було представлено на міжнародних конференціях: International conference «Modern problems of surface chemistry», May 20-21, 2014, Kyiv, Ukraine; III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014 рік, Луцьк, Україна; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), August 26-29, 2015, Lviv, Ukraine; XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 27 - October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine; VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 8-11 грудня, 2015, Полтава, Україна; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine; IX Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 7-9 грудня, 2016, Полтава, Україна; V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine;

Публікації та особистий внесок автора

Основні матеріали та результати дисертації представлені у 23 наукових публікаціях, з них 8 у наукових фахових журналах, 15 у матеріалах і тезах

доповідей наукових конференцій, основні з яких наведені в списку опублікованих праць за темою дисертації.

Автором особисто: розроблено технології нанесення надтонких плівок п-алканів та проведено дослідження їх структури методом сканувальної тунельної мікроскопії; виготовлено зразки та проведено експерименти по дослідженню змочувальних властивостей функціоналізованих поверхонь; виготовлено зразки у трибологічних експериментах; розроблені технології синтезу наночастинок благородних металів; запропоновано структуру зразків для експериментів з нейтронного розсіювання; виконано синтез наночастинок, що використані у роботі; сконструйовано комірку для детектування зміни УФ-спектрів поглинання рідин у реальному часі. Постановка задач, інтерпретація та обґрунтування отриманих результатів здійснювались спільно з науковим керівником, а також зі співавторами публікацій.

У роботі [1*, 2*] здобувачем були виготовлені зразки функціоналізованої алкантіолами поверхні Au(111) та проведено дослідження гідрофільності/гідрофобності отриманих покриттів. У роботі [2*] автором було синтезовано НЧ Au. Також, здобувач приймав участь у інтерпретації отриманих результатів їх підготовці до публікації та написанні тексту статті.

У роботі [3*] здобувачем було синтезовано сферичні НЧ Au у середовищах H_2O та H_2O/D_2O та отримані їх ТЕМ зображення, проведено теоретичне моделювання УФ-вид спектрів поглинання НЧ, виготовлені зразки для експериментів з нейтронного розсіювання, прийнято участь у обґрунтуванні отриманих результатів, формулюванні висновків і методичних рекомендацій, підготовці матеріалів до публікації, а також написанні тексту статті

У роботі [4*] здобувачем було синтезовано сферичні НЧ Au у середовищах H_2O та H_2O/D_2O , та на їх основі виготовлені бішарові плівки з НЧ на поверхні кремнію. Здобувач приймав участь у обговоренні отриманих результатів їх фізичному обґрунтуванні.

У роботах [5*-6*] автором дисертаційної роботи були отриманні значення крайового кута змочування, а також він приймав участь у обговоренні результатів та їх підготовці до публікації.

У роботах [7*-8*] здобувачем виготовлені моношарові плівки n-алканів та їх бінарних сумішей на поверхні ВОПГ для трибологічних та СТМ-досліджень, проведено СТМ-дослідження, а також розраховані відстані між парами молекул. Здобувач приймав участь у обговоренні отриманих результатів, їх фізичному обґрунтуванні та підготовці до публікації, а також написанні тексту статті.

Структура та об'єм дисертації

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів та висновків. Загальний обсяг дисертації 150 сторінок, із них 130 сторінок основного тексту, які містять 69 рисунків та 7 таблиць, а також 12 сторінок список використаних джерел, який складається зі 149 найменувань.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Снегір С.В. Гідрофілізація поверхні Au(111), функціоналізованої алкан тіолами / Снегір С.В., Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Муха Ю.П., Єременко Г.М., Марченко О.А. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т.7, №2. – С. 167 – 174.
2. V.Y. Kutsenko. Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles / V.Y. Kutsenko., Y.Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O.A. Marchenko, O. Pluchery, S.V. Snegir // Nanotechnology. – 2017. – Vol.28, №23. – P. 235603 (8pp).
3. V. Y. Kutsenko. Isotope effect in heavy/light water suspensions of optically active gold nanoparticles / V.Y. Kutsenko, O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, O.A. Marchenko, L.A. Bulavin, S.V. Snegir // Applied Nanoscience. – 2018. - DOI:10.1007/s13204-018-0792-y.
4. S.V. Snegir. On the in-depth density distribution of layered assemblies of Au nanoparticles on planar interfaces / S.V. Snegir, O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, M.

Krumova, V.Ye. Kutsenko, M.V. Avdeev, I.A. Kasatkin, L.A. Bulavin // Chemical Physics Letters. – 2018. – Vol.706. – P. 601 – 606.

5. T.I. Borodinova. Synthesis and Growth of Au Nanostructures on MoS₂ Interface / T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, V.Ye. Kutsenko, O.A., Marchenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – Vol.10, №3. – P.03017 (6pp).

6. T. I. Borodinova. Growth of gold nanoprisms on atomically flat mica surface / T. I. Borodinova, V. I Styopkin, A. A. Vasko, V. Ye. Kutsenko, O. A. Marchenko // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2018. - Vol.5, №1. – P.105 (8pp).

7. Васько А.А. Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях / Васько А.А., Куценко В.Є., Марченко А.А., Браун О.М., Наумовець А.Г. // Доповіді НАНУ. – 2018. –

8. A.A. Vasko Lowering of friction in monolayers of mixed alkanes / A.A. Vasko, **V.Ye. Kutsenko**, A.A. Marchenko, O.M. Braun // Tribol. lett.–2019.– Vol.67, №2.–P.47(1-7pp).

Матеріали та тези конференцій

9. Lopatina Ya. Yu. STM-investigation of adsorption of bilayer films of n-alkanes on highly oriented pyrolytic graphite / Ya. Yu. Lopatina, A.I. Senenko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, V.V. Cherepanov// International Conference «Modern Problems of Surface Chemistry», May 20-21, 2014: abstract. –Kyiv (Ukraine), 2014. – P.137.

10. Куценко В.Є. Вплив функціоналізації поверхні Au(111) на змочувальні властивості / Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Сененко А.І., Снегір С.В., Марченко О.А. // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014: тези – Луцьк (Україна), 2014 – С.157-158.

11. Лопатіна Я.Ю. СТМ-дослідження адсорбції n-алкантіолів на поверхні Au(111) / Лопатіна Я.Ю., Куценко В.Є., Снегір С.В., Марченко О.А. // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів

«Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014: тези – Луцьк (Україна), 2014 – С.164-165.

12. Lopatina Ya.Yu. STM-study of self-assembled organic monolayers on atomically flat surfaces / Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Kutsenko V.Ye., Marchenko O.A. // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), August 26-29, 2015: abstract.–Lviv(Ukraine),2015.–P.7.

13. Kutsenko V.Ye. Influence of surface functionalization of Au(111) surface on its wetting properties / Kutsenko V.Ye., Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Marchenko O.A. // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015),August26-29,2015:abstract.–Lviv(Ukraine),2015.–P.508.

14. V.Ye. Kutsenko. Influence of Au(111) surface functionalization by n-alkanethiols on its wetting properties / V.Ye. Kutsenko, Ya.Yu. Lopatina, S.V. Snegir, A.I. Senenko, O.A. Marchenko // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 27 - October 4, 2015: abstract. – Chynadiyovo (Ukraine), 2015. –P.265.

15. Я.Ю. Лопатіна. Хемосорбція органічних молекул на атомно-гладкій поверхні Au(111) / Я.Ю. Лопатіна, А.І. Сененко, В.Є. Куценко, О.А. Марченко, Н.Б. Сененко // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 8-11 грудня, 2015: тези – Полтава (Україна), 2015. –С. 95-96

16. Lopatina Ya.Yu. Hydrophilicity of Au(111) surface modified by alkanethiols: from molecule to material / Lopatina Ya.Yu., Kutsenko V.Ye., Kapitanchuk O.L, Snegir S.V., Marchenko O.A. // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), August 24-27, 2016: abstract. –Lviv (Ukraine), 2016. – P.10.

17. Куценко В.Є. Структура та змочувальні властивості поверхні Au(111), вкритої самовпорядкованими моношарами алкілдитіолів / Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Сененко А.І., Марченко О.А., Снегір С.В., Сененко Н.Б. // IX Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи

розвитку академічної та університетської науки», 7-9 грудня, 2016: тези – Полтава (Україна), 2016. –С.100-103.

18. Borodina T.I. Formation of gold nanoprisms on mica surface / Borodina T.I., Styopkin V.I., Lopatina Ya.Y., Kutsenko V.E., Vasko A.A. // Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface», May 17-18, 2016:abstract. – Kyiv (Ukraine), 2016. –P.89.

19. Borodina T.I. Formation and growth of gold nanostructures on atomically smooth surfaces of MoS₂, graphite, mica in the non-aqueous medium / Borodina T.I., Styopkin V.I., Vasko A.A., Kutsenko V. E., Marchenko A.A. // IV International Conference «Nanotechnologies», October 24 -27, 2016: abstract.- Tbilisi (Georgia) –P.36.

20. Ya.Yu. Lopatina. STM-investigation of monolayer of long chain n-alkanes ($n \geq 50$) on atomically flat surfaces / Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. – Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.21.

21. Ya.Yu. Lopatina. Bilayer films of n-Alkanes: STM-study in liquid/solid interface / Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Marchenko // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.22.

22. Snegir S. Diarylethene photochromic molecules in design of downscaled contact electrodes made of Au nanoparticle assemblies / Snegir S., Khodko A., Kutsenko V., Stetsenko M., Sysoiev D., Pluchery O., Huhn T // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.393.

23. Ya.Yu. Lopatina. Formation of disulfide bonds in alkyldithiol monolayers: STM study and DFT modelization / Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, O.L.Kapitanchuk, S.V. Snegir, A.A. Marchenko // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.430.

24. V.I. Petrenko. Incorporation of water into citrate shell of AuNP assemblies by neutron reflectometry / V.I.Petrenko, S.V. Snegir, O.P. Artikulnyi, V.Ye. Kutsenko, M.V.Avdeev, L.A.Bulavin // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. – Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.439.

25. Kutsenko V.Ye. Lowering of friction in monolayers of C₂₄H₅₀/C₄₈H₉₈ mixture / Kutsenko V.Ye. and Vasko A.A., Marchenko O.A., Senenko A.I. // VI International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-31, 2018: abstract. –Kyiv (Ukraine), 2018. – P.474.

РОЗДІЛ 1

НАНОМАСШТАБНА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАДТОНКИХ ОРГАНІЧНИХ ПЛІВОК

Перший розділ містить огляд літературних джерел за тематикою дисертаційної роботи. У ньому описані результати досліджень надтонких (зокрема моношарових) органічних плівок (ОП), молекули яких є структурно близькими до об'єктів дослідження.

1.1. Дослідження моношарів n-алканів та їх похідних на атомно-гладеньких поверхнях

1.1.1. Моношари n-алканів на графіті

Молекули гомологічного ряду нормальних алканів визначаються загальною хімічною формулою: C_nH_{2n+2} , де n -кількість атомів карбону. Ці стрижневидні молекули являють собою нерозгалужені алкільні ланцюги з зигзагоподібною конфігурацією (рис. 1.1). Період повторюваності структури алкільних ланцюгів охоплює 3 атоми карбону та становить $T_{alk}=0,251\text{нм}$. Довжина молекул пропорційна кількості ланок алкільного ланцюга, та без врахування Ван дер Ваальсового радіуса кінцевих CH_3 -груп ($r\sim 0,1\text{нм}$), може бути розрахована за формулою: $L=(n-1)T_{alk}/2$.

Встановлено, що молекули n-алканів та їх похідних можуть формувати впорядковані моношари на різних атомно-гладких поверхнях (зокрема на графіті [1-20], MoS_2 [21-22], $\text{Au}(111)$ [23-28], $\text{Pt}(111)$ [29],

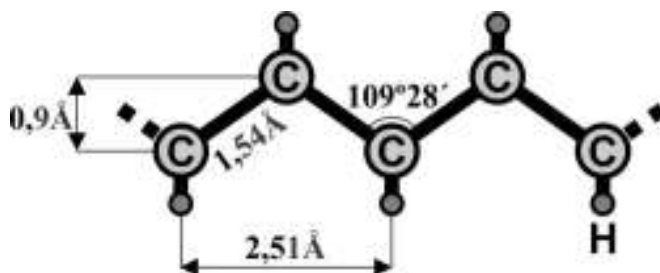


Рис. 1.1. Модель фрагменту алкільного ланцюга n-алканів.

Ag(111) [30] тощо). Серед згаданих адсорбційних систем найбільш дослідженою є система моношар *n*-алкану/графіт (рис. 1.2). Різними авторами були отримані СТМ-зображення моношарів молекул з *n* 6, 7, 8 [11], 12 [8,11], 13 [8], 14 [8, 13,16], 15 [8], 16 [13, 16], 17 [1, 13, 15], 18 [1, 8], 19 [1-3, 8, 15], 20 [1-3, 13, 15], 22 [1-3], 25 [1-3, 7, 12, 15], 26 [4], 27 [4], 28 [13], 30 [6, 9], 32 [5, 7, 9, 13], 34 [2], 36 [10], 50 [3, 12, 15], 192 [7].

Вплив довжини молекули на температуру впорядкування моношару

Довжина алкільного ланцюга молекул впливає на температуру розупорядкування відповідних моношарів. Водночас ця температура визначає нижню границю діапазону температур, за яких відбувається впорядкування моношару. Відомо, що на поверхні графіту температури розупорядкування (впорядкування) моношарів *n*-алканів співпадають з температурами плавлення (кристалізації) відповідних об'ємних кристалів. Дослідження кристалізації *n*-алканів методами калориметрії виявляють, що при кімнатній температурі молекули $C_{17}H_{36}$ ($\sim 20^\circ C$) утворюють тверді об'ємні кристали, тоді як, більш короткі алкани у таких умовах знаходяться у рідкому стані. Автори [20] методом СТМ підтвердили, що за кімнатної температури ($t \sim 20^\circ C$) молекули $C_{17}H_{36}$ (гептадекан) формують тверді впорядковані смектичні моношари у стані двовимірного рідкого кристалу, тоді як, молекули $C_{16}H_{34}$ (та більш короткі) не впорядковуються.

Однак, автори [13] досліджували моношари коротких алканів методом нейтронної дифракції та виявили впорядковані моношари за температур вищих,

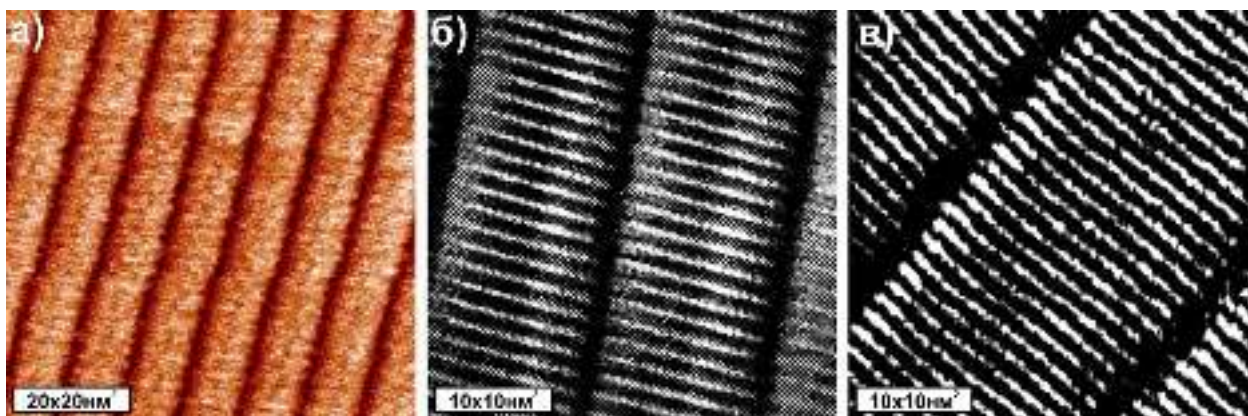


Рис. 1.2. СТМ-зображення (а) – $C_{16}H_{34}$ [13], (б) – $C_{30}H_{62}$ [14], (в) – $C_{50}H_{102}$ [12] на поверхні графіту.

ніж температури плавлення відповідних об'ємних кристалів. А автори [31] методом молекулярної динаміки розрахували, що температура впорядкування моношару, може бути вищою за температуру його розупорядкування на $\sim 3^\circ\text{C}$. Водночас автори [16] повідомляють про існування у кімнатних умовах впорядкованого ламелевидного моношару $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ та $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, а автори [8] про моношари $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ та $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$. Однак у цих роботах значним недоліком визначення температури є те, що безпосередній температурний контроль інтерфейсів не проводився, а умови нанесення моношарів можуть спричинювати охолодження інтерфейсів, що є критичним для впорядкування-розупорядкування.

Структура моношарів n-алканів

Відомо, що впорядковані моношари n-алканів мають тверду смектичну ламелевидну структуру, яка є балансом двох Ван дер Ваальсових взаємодій (молекула-молекула та молекула-підкладка). Водночас пакування молекул у ламелях залежить від кількості атомів вуглецю у складі молекул. Так, у моношарах коротких n-алканів ($n \leq 16$) з парною кількістю атомів С головні осі молекул перпендикулярні до борозенок між ламелями (*прямокутне пакування*). Тоді як, у моношарах коротколанцюжкових n-алканів ($n \leq 16$) з непарною кількістю атомів С, головні осі молекул нахилені до борозенок між ламелями під кутом $\sim 60^\circ$ (*косокутне пакування*) [11]. Таке пакування спричинене взаємним зсувом сусідніх молекул на одну постійну решітки графіту ($\sim 0,246\text{нм}$). Для середньо та довголанцюжкових молекул ($n \geq 17$) у літературі повідомляється лише про прямокутне пакування [14].

Незалежно від типу пакування, головні осі молекул у ламелях направлені вздовж кристалографічного напрямку $\langle 100 \rangle$ базисної грані (0001) поверхні графіту, площина атомів вуглецю алкільного ланцюга паралельна поверхні, а CH_2 -групи розташовані у центрах гексагонів елементарних комірок (*модель Грожека*, рис. 1.3) [32]. Ширина ламелей у моношарі співвідноситься з довжиною адсорбованих молекул. Відстань між алкільними ланцюгами сусідніх молекул у ламелях становить $\sim 0,48\text{нм}$. Взаємне розташування молекул у сусідніх

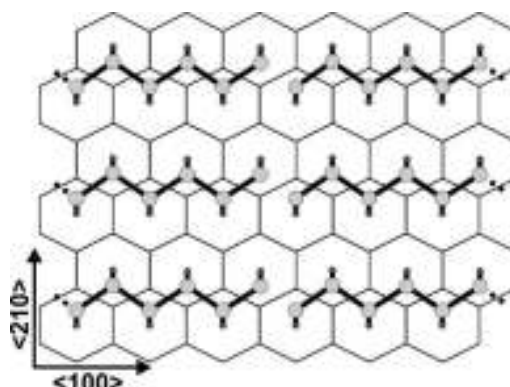


Рис. 1.3. Модель Грожека для пакування n-алканів на графіті.

ламельях можливе, як на схематичних моделях на рис 1.4.

На СТМ-зображеннях моношарів середньоланцюжкових алканів з інтрамолекулярним розділенням вздовж головних осей молекул спостерігаються ряди яскравих плям з підвищеним контрастом [15]. Відстань між ними є близькою до періоду алкільного ланцюга ($\sim 0,251$ нм), із-за чого їх пов'язують з CH_2 -групами. Однак, кількість яскравих плям у два рази менша, ніж кількість атомів вуглецю [14] алкільних скелетів. Автори [6] та [14] вважають, що зменшення кількості CH_2 -груп, які розрізняються на СТМ-зображеннях, є наслідком паралельного розташування площини вуглецевих скелетів молекул відносно площини підкладки. При такому розташуванні адсорбційні місця CH_2 -груп не є еквівалентними положенням атомів графіту (α - та β -атомів [35]). Наслідком такої нееквівалентності є підсилене тунелювання кожної другої CH_2 -групи. CH_2 -групи з підсиленням тунелювання проявляються на СТМ-зображеннях як яскраві плями, і саме тому кількість спостережених плям вдвічі менша ніж кількість атомів вуглецю у молекулі. На противагу цьому, автори [3] повідомляють про перпендикулярне розташування площини вуглецевих скелетів молекул відносно площини підкладки. За такого

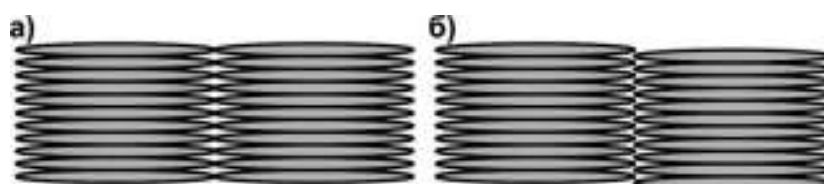


Рис. 1.4. Розташування молекул у сусідніх ламелях, при якому головні осі молекул (а) – збігаються; (б) – не збігаються.

розташування парні та непарні CH_2 -групи молекул мають різну відстань до підкладки (вістря). За таких умов на СТМ-зображеннях яскравим плямам відповідають найближчі до вістря CH_2 -групи [3].

Ряд авторів повідомляє про додаткову немонотонну модуляцію контрасту CH_2 -груп вздовж головних осей молекул. Інтерпретація такої модуляції різниться. Автори [34] вважають, що модуляція спричинена впливом вістря при скануванні, тоді як автори [14] пояснюють модуляцію несумірністю алкільних ланцюгів та підкладки ($T_{alk}=0,25\text{ нм}$ на противагу $T_{gr}=0,246\text{ нм}$).

Загалом, СТМ-дослідження адсорбції *n*-алканів є далекими від систематичності, оскільки проводились у нееквівалентних експериментальних умовах. Проте, відомо, що структура моношарів чутлива до умов нанесення. Моношари отримані із газової фази можуть мати структуру, яка радикально відрізняється від структури моношарів, осаджених із розчину. У роботі [36] показано, що моношарові плівки $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ відрізняються постійними решітки та орієнтацією молекул в залежності від способу нанесення (осадження з розчину, чи напилення у вакуумі). За разом, можливий перехід від однієї структури до іншої у разі додавання розчинника до вже сформованого напиленого моношару, та зворотній перехід при випаровуванні розчинника.

Структура моношарів також залежить від типу розчинника. На органічні розчинники, які використовуються для досліджень на інтерфейсі рідина-тверде тіло, виставляється ряд умов: (1) оптимальний тиск насиченої пари (для забезпечення оптимальної швидкості випаровування розчинника); (2) хімічна інертність в умовах експерименту; (3) достатня для нанесення розчинність досліджуваної речовини; (4) низька спорідненість до підкладки. Вплив типу розчинника на адсорбційну поведінку було виявлено при соадсорбції молекул $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ та $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ [6]. У разі отримання плівок з розчину у фенілоктані спостерігалася сумісна адсорбція $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ та $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$. Тоді як при використанні двокомпонентного розчинника (суміш фенілоктану і феніл-пентанолу) адсорбувався лише $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$.

На процес впорядкування також може впливати температура розчинника.

Однак, як нам відомо на сьогодні, систематичні СТМ-дослідження температурного впливу на структуру моношарів *n*-алканів не проводилися. Частково вплив температури вивчався у дослідженнях динаміки переходів порядок-безпорядок в моношарах $C_{28}H_{56}$ [19]. Також, з літератури відомо про спроби дослідити вплив температурного фактору непрямыми методами, або теоретично. Так, методами нейтронної дифракції та молекулярної динаміки була передбачена можливість існування трьох різних фаз в моношарах *n*- $C_{24}H_{50}$ та *n*- $C_{32}H_{66}$ на поверхні ВОПГ [37].

Отже, суттєвим недоліком досліджень адсорбції *n*-алканів є те, що майже всі вони проводились у нееквівалентних умовах одержання плівок (різні типи розчинників, умови нанесення, температурні режими, концентрації, тощо). Крім того, переважна більшість з них була сфокусована на однокомпонентних плівках, тоді як дослідження гетероепітаксціальних структур все ще залишаються поза увагою.

1.1.2. Моношари сумішей *n*-алканів на графіті та Au(111)

У разі адсорбції бінарних сумішей *n*-алканів припускається можливість реалізації двох механізмів адсорбції: (і) співадсорбції; (іі) переважної адсорбції.

За умови переважної адсорбції, моношар формується за рахунок компоненту, молекули якого мають більшу спорідненість до підкладки [38-41]. У разі нестачі молекул цього компоненту для формування щільноупакованого моношару, ріст плівки відбувається за рахунок інших компонентів суміші. Моношари, сформовані за переважної адсорбції, отримали у літературі назву *сегрегованих* [39]. В процесі їх росту відбувається розділення молекул за довжиною.

За умови співадсорбції, моношар формується за рахунок молекул одразу декількох компонентів суміші. В процесі росту такої плівки може відбуватися або (і) утворення спільної для всіх компонентів кристалічної структури (*несегрегований моношар*) або (іі) утворення окремих кристалічних структур кожного з компонентів (*сегрегований моношар*) [40]. Зазначимо, що у

сегрегованих моношарах молекули можуть розділятися як у індивідуальні домени, так і у окремі кристаліти в спільних доменах.

СТМ-дослідження адсорбції бікомпонентних сумішей n-алканів некротної довжини вказують на переважну адсорбцію довших молекул [42-44]. Зокрема, n-алкани з $n \leq 14$ у ряді робіт використовуються як розчинники у СТМ-дослідженнях моношарів n-алканів з $n > 20$ [3]. СТМ-зображення отриманих із таких розчинів моношарів не виявляють ознак адсорбції розчинника, тобто коротших алканів.

Однак, автори [43] повідомляють про перехід від переважної адсорбції $C_{26}H_{52}$ до $C_{34}H_{68}$ в залежності від частки $C_{26}H_{52}$ у суміші $C_{26}H_{52}/C_{34}H_{68}$ (рис. 1.5). Якщо частка $C_{26}H_{52}$ C_s менша за $\sim 96,6\%$, то домінує адсорбція $C_{34}H_{68}$, якщо $C_s > \sim 97,6\%$ – адсорбція $C_{26}H_{52}$. В інтервалі значень $C_s \sim 96,6\text{--}97,6\%$ реалізується співадсорбція обох компонентів суміші $C_{26}H_{52}/C_{34}H_{68}$.

За умови переважної адсорбції $C_{26}H_{52}$ формується ламелеподібна структура «чистих» (осаджених не із суміші) моношарів $C_{26}H_{52}$. Так само за умови переважної адсорбції $C_{34}H_{68}$ кристалічна структура відповідає ламелеподібній структурі моношару $C_{34}H_{68}$.

У разі співадсорбції, моношар $C_{26}H_{52}/C_{34}H_{68}$ також є смектичним з ламелеподібною структурою. Крім того, цей моношар є сегрегованим. На

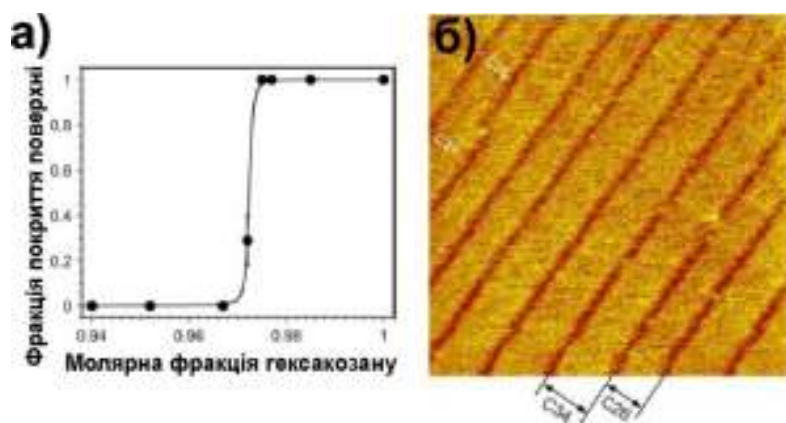


Рис. 1.5. (а) – залежність частки поверхні, зайнятої молекулами $C_{26}H_{52}$ від їх молярної фракції у $C_{26}H_{52}/C_{34}H_{68}$; (б) – СТМ-зображення молекул $C_{26}H_{52}$ та $C_{34}H_{68}$, адсорбованих на поверхні графіту з їхньої бікомпонентної суміші. Моношар осаджений із розчину з молярною фракцією $C_{26}H_{52}$ $C_s=0,972$. Відтворено з [43].

СТМ-зображеннях моношарів $C_{26}H_{52}/C_{34}H_{68}$ (рис. 1.5.б) спостерігається чергування ламелей $C_{26}H_{52}$ та $C_{34}H_{68}$, а також включення кристалітів $C_{26}H_{52}$ у ламелі $C_{34}H_{68}$.

Схожі сегреговані моношари отримані авторами [39] для суміші молекул кратної довжини $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$. Суміш $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$ на поверхні графіту формує тверді впорядковані смектичні сегреговані моношари з ламелеподібною структурою. Формування ламелей відбувається молекулами тієї довжини, чия кількість переважає у суміші. Водночас, сегрегація відбувається шляхом вбудовування у ламелі кристалітів молекул іншої довжини.

Наразі існує гіпотеза, що молекули бікомпонентних сумішей n-алканів, з кратною та майже кратною довжиною, можуть співадсорбуватися з утворенням спільної кристалічної структури (*несегреговані моношари*) [42]. Ця гіпотеза була перевірена для пар $C_{17}H_{36}/C_{36}H_{72}$ на поверхнях ВОПГ [42,44] та Au(111) [44]. У роботі [42] автори наносили моношари $C_{17}H_{36}/C_{36}H_{72}$ із рідкої суміші зі співвідношенням компонентів $C_{17}H_{36}:C_{36}H_{72}=1:1$. СТМ-зображення (рис. 1.6.а), нанесених у такий спосіб моношарів, виявляють доменну структуру з ламелеподібним пакуванням. Границі доменів орієнтовані переважно перпендикулярно до ламелей. В цьому випадку границі доменів є антифазними стінками. На деяких ділянках моношару спостерігаються вузькі ламелі, які утворені молекулами $C_{17}H_{36}$. Однак, загальна площа ламелей $C_{17}H_{36}$ не перевищує $\sim 1\%$ від загальної площі поверхні.

Ламелі моношарів $C_{17}H_{36}/C_{36}H_{72}$ виявляють періодичне розташування моле-

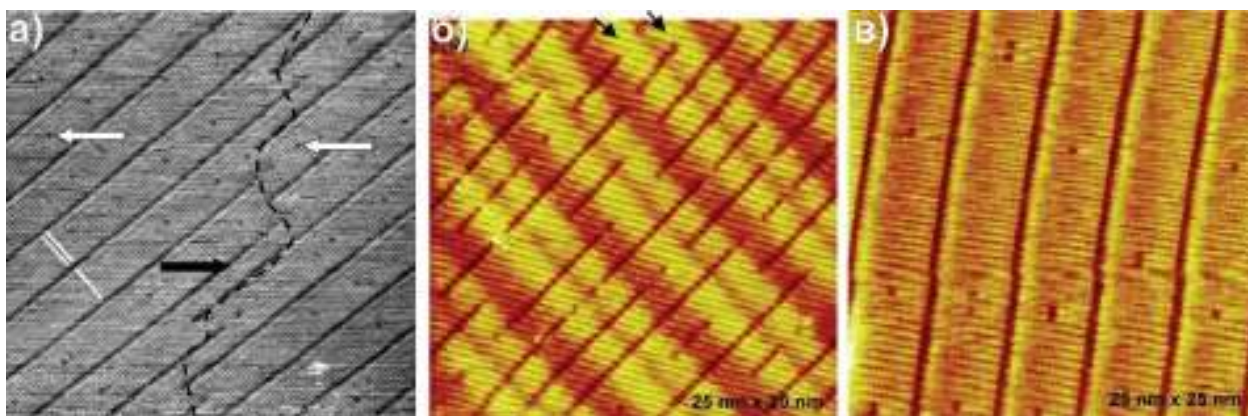


Рис. 1.6. СТМ-зображення моношару $C_{17}H_{36}/C_{36}H_{72}$ на поверхні (а), (в) – ВОПГ [42,44], (б) – Au(111) [44].

кул паралельно одна одній та перпендикулярно до борозенок між ламелями. Виміряна ширина ламелей ($\sim 5,0\text{ нм}$ та $\sim 2,4\text{ нм}$) співвідноситься з довжиною молекул $\text{C}_{36}\text{H}_{72}$ та $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ відповідно. У ламелях спостерігаються поодинокі точкові дефекти, які розташовані поблизу середини ламелі. Ці дефекти автори [42] пов'язують з адсорбцією пар молекул $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ у адсорбційні місця вдвічі довших молекул $\text{C}_{36}\text{H}_{72}$. Дослідження кінетики появи-зникнення дефектів виявляє, що цей процес носить випадковий характер і є наслідком динамічної рівноваги між моношаром та розчином $\text{C}_{17}\text{H}_{36}/\text{C}_{36}\text{H}_{72}$.

У роботі [44] отримано моношари суміші $\text{C}_{17}\text{H}_{36}/\text{C}_{36}\text{H}_{72}$ (1:19) на поверхні графіту (рис. 1.6.в) та реконструйованій поверхні $\text{Au}(111)$ (рис. 1.6.б). Виявлено, що моношар $\text{C}_{17}\text{H}_{36}/\text{C}_{36}\text{H}_{72}$ на поверхні $\text{Au}(111)$ є твердим смектичним сегрегованим моношаром з ламелеподібною структурою. Борозенки між ламелями на СТМ-зображеннях (рис. 1.6.б) мають вигляд довгих та коротких переривчастих ліній. Їх походження автори [44] приписують інкорпорації кристалітів $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ у ламелі $\text{C}_{36}\text{H}_{72}$. Виміряна ширина ламелей становить $\sim 5,0\text{ нм}$ і відповідає довжині молекул $\text{C}_{36}\text{H}_{72}$. Головні осі молекул нахилені до борозенок між ламелями $\sim 60^\circ$ (*косокутне пакування*) та направлені вздовж напрямків $\langle 101 \rangle$ та $\langle 011 \rangle$.

Зважаючи на вищевикладене, залишається відкритим питання щодо структури моношарів, сформованих сумішами алканів з кратними довжинами. Адже, у разі співадсорбції $\text{C}_{17}\text{H}_{36}/\text{C}_{36}\text{H}_{72}$ співвідношення довжин, з врахуванням Ван дер Ваальсових радіусів кінцевих груп, є таким, що $2l_{\text{C}_{17}} < l_{\text{C}_{36}}$. Водночас, зміна співвідношення між довжинами пари коротких та довгої молекули, може призвести до радикальної зміни структури моношарів, проливаючи світло на роль взаємодій молекула-молекула та молекула-підкладка в процесі самоорганізації.

1.1.3. Моношари аліфатичних тіолів на $\text{Au}(111)$

Молекули аліфатичних тіолів широко застосовуються як стабілізатори наночастинок золота та лінкери для створення комплексних наноструктурованих

об'єктів. Для таких наноб'єктів модельною системою є моношар тіолів на поверхні Au(111).

Аліфатичні тіоли являють собою амфіфільні стрижнеподібні молекули, які складаються з хімічно активної SH-групи («голови» молекули), алкільного ланцюга та кінцевої або термінальної групи («хвоста» молекули) (рис. 1.7). Через «головну» SH-групу реалізується ковалентний зв'язок молекул з підкладкою Au(111), тоді як «хвостова» група надає інтерфейсу певних властивостей.

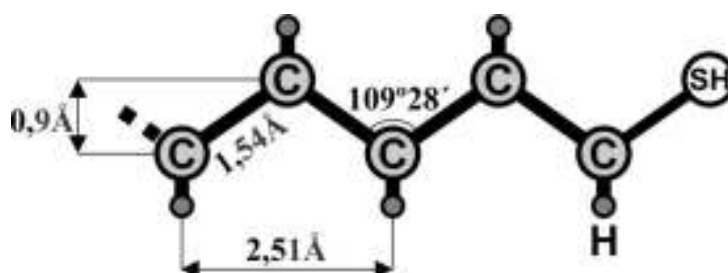
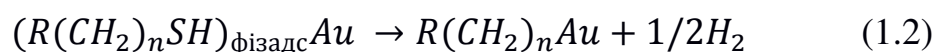
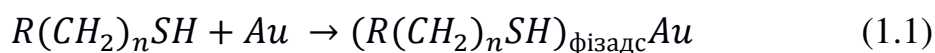


Рис. 1.7. Модель молекул тіолів.

Встановлено, що молекули тіолів на поверхні Au(111) формують тонкі хемосорбовані плівки, структура яких сильно залежить від ступеню вкриття ними поверхні [45-56]. В процесі хемосорбції моношари проходять через чотири фази: (i) $\Theta < 0,1$ фаза двовимірного газу або двовірної рідини; (ii) $0,1 < \Theta < 0,5$ «полосата» або «лежача» фаза («striped» phase або «lying-down» phase); (iii) $0,5 < \Theta < 1$ фаза співіснування двовимірної рідини (газу) та щільноупакованого шару; (iiii) $\Theta = 1$ фаза щільноупакованого щіткового моношару (рис. 1.8).

Процес хемосорбції тіолів виражається двома реакціями [47]:



СТМ-дослідження моношарів тіолів на Au(111) проводилися у вакуумі [53-56], рідині [56, 57] та у повітрі [58-61]. Характерною особливістю

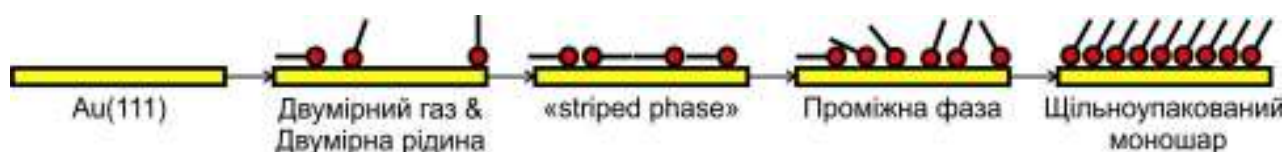


Рис. 1.8. Фази, через які проходить моношар тіолів в процесі формування [46].

цих моношарів є присутність дефектів – «пітів» (рис.1.8.а) [53]. Незалежно від типу тіолу, глибина пітів завжди кратна $\sim 2,4\text{\AA}$ – висоті моноатомної ступені на поверхні Au(111), а їх наявність вважається опосередкованим підтвердженням присутності тіолів на поверхні. Існує декілька пояснень походження пітів.

Першим був запропонований механізм, згідно якого походження пітів пов'язано з видаленням деяких атомів золота із-за ослаблення Au–Au зв'язку, викликаного присутністю сірки у молекулах. Пакування молекул у моношарах описувалось гексагональною $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ структурою, промодульованою «надструктурою» $c(4\times 2)$ (вставка на рис. 1.9.а). Водночас, алкільні ланцюги молекул направлені від поверхні (кут нахилу до нормалі $\sim 30^\circ$) [62-64]. У разі такого пакування молекули можуть займати три типи адсорбційних місць: «top», «bridge» та «hollow» (рис. 1.9.б) [65].

Друге пояснення базується на дослідженнях коротколанцюжкових алкантіолів [66-72]. Згідно [73-77] поява пітів пов'язана зі своєрідною реконструкцією поверхні Au(111), а саме утворенням RS-Au-SR («головний мотив» «staple motif») системи (рис. 1.9.в), яка забезпечує зв'язок молекул з підкладкою. Необхідні для формування цієї структури атоми Au видаляються із першого шару підкладки, утворюючи дефекти у вигляді пітів. Також, ці атоми можуть бути взяті з країв атомно-гладких терас [78]. Головний мотив виявлено лише для

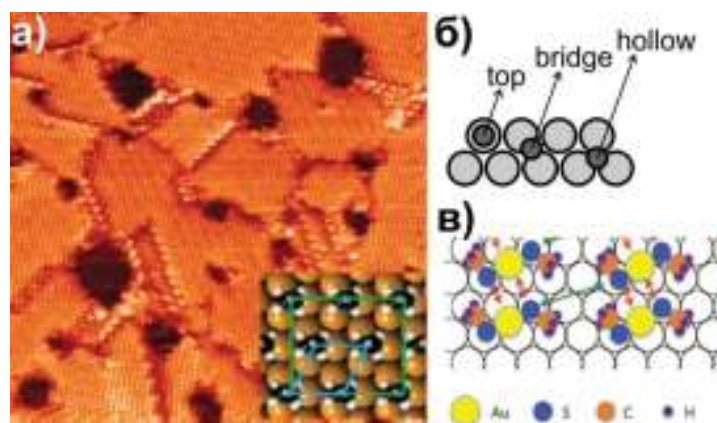


Рис. 1.9. (а) – СТМ-зображення моношару октантіолу на Au(111). Темні провалля – дефекти «піти». Вставка до рис. - модель пакування, розроблену до виявлення RS-Au-SR системи [72]. (б) – позиції атомів S, хвостових груп, відносно кристалографічної решітки поверхні Au(111). (в) – модель RS-Au-SR

коротколанцюжкових алкантіолів [66-74, 79, 80], тоді як для довголанцюжкових молекул та молекул з більш складною конфігурацією експериментальне підтвердження ще має бути зроблено.

1.2. Дослідження впливу модифікації поверхні органічними моношарами на її гідрофільні та трибологічні властивості

Відомо, що адгезійні властивості поверхні твердого тіла (зокрема гідрофільність та трибологічні властивості) визначаються його верхніми шарами товщиною $\sim 10-15 \text{ \AA}$ [81]. Отже, адсорбція органічних моношарів призводитиме до модифікації цих властивостей.

1.2.1. Гідрофільність

Змочування це здатність рідини «контактувати» з поверхнею твердого тіла (або іншої рідини) за рахунок міжмолекулярної взаємодії [82-83]. Змочування залежить від співвідношення між силами зчеплення молекул рідини з молекулами (або атомами) змочуваного тіла (адгезія) і силами взаємного зчеплення молекул рідини (когезія).

Гідрофільність (гідрофобність) поверхні визначається її морфологією та хімічним складом [83]. Вона може бути модифікована шляхом функціоналізації поверхні самовпорядкованими моношарами молекул (зокрема органічних).

Молекули тіолів на Au(111) формують щільноупаковані моношари з щітковою структурою, у якій головна група ковалентно зв'язна з підкладкою, а алкільні ланцюги направлені від поверхні так, що формується шар з хвостових груп молекул [67]. Цей шар визначає гідрофільність інтерфейсу та дозволяє оцінювати вплив хімічного складу поверхні на змочуваність [82]. Наприклад хвостові CH_3- та CF_3- групи роблять поверхню гідрофобною [84-86], тоді як, $\text{COOH}-$, NH_2- , $\text{OH}-$, $\text{SH}-$ надають поверхні гідрофільності та властивості приєднувати до себе білки та метали [49, 53, 87].

Гідрофільні властивості моношарів тіолів здебільшого систематично вивчалися для алкантіолів. Автори [88-91] досліджували спорідненість моношарів n-алкантіолів ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$) до води та гексадекану. Результати

дослідження виявляють, що гідрофільні властивості плівок на сріблі і на золоті є подібними та значно краще відтворюваними, ніж на міді. Невідтворюваність результатів на міді є наслідком морфологічних змін у плівках, спричинених окисненням та/або десорбцією молекул. Значення крайових кутів при контакті як води так і гексадекану з плівками були значно нижчими для молекул з $n \leq 8$ ніж для молекул $n \geq 11$. Автори [88] вважають, що зниження гідрофобності у моношарах «коротких» алкантіолів ($n < 9$) спричинено порушенням у них порядку і, можливо, взаємодією змочувального агенту з CH_2 -групами та окисненою поверхнею металу замість хвостових CH_3 -груп. Водночас автори [89-91] повідомляють, що гідрофільність моношарів алкантіолів з $n \geq 9$ не залежить від довжини алкільного ланцюга.

Із-за дефектів підкладки самовпорядковані моношари алкантіолів є полікристалічними [92]. Отже, на гідрофільність моношарових інтерфейсів значною мірою впливають адгезійні властивості та морфологія субстрату. Однак, у представлених в літературі дослідженнях належної уваги цьому впливу не приділяється.

1.2.2. Трибологічні властивості

Авторами [93, 94] було встановлено, що на трибологічні властивості моношарів впливають: 1) Функціональні групи, що входять до складу молекул та їх просторова конфігурація; 2) Ступінь впорядкованості та фазовий склад плівки; 3) Структура пакування (у тому числі, орієнтація молекул відносно підкладки та щільність пакування); 4) Компонентний склад; тощо [94].

Комплексні дослідження впливу функціоналізації на тертя проведені для хемосорбованих щіткових структур моношарів тіолів [95-98] та моношарів силанів [95-99]. Трибологічні дослідження фізадсорбованих моношарів (зокрема моношарів *n*-алканів на поверхні графіту) не отримали належної уваги із-за відсутності ґрунтовних методів дослідження слабко зв'язаних з підкладкою фізадсорбованих плівок [93, 96, 101].

Дослідження трибологічних властивостей проводилось для *n*-алканів з

парним n у інтервалі $10 \leq n \leq 50$ [24, 26]. Методом СТМ авторами [24] було виявлено чергування прямокутного та косокутного пакувань молекул у моношарі. Чергування пакувань автори [94] пов'язують з періодичною зміною сили ковзання молекул, які рухаються вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$ поверхні Au (111), залежною від їх довжини. Зокрема, алкани з "магічною" довжиною, близькою до mT (m ціле число, T – період сумірності алкільного ланцюга та підкладки), мають аномально низьку силу тертя вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$.

1.3. Дослідження органічних плівок на поверхні наночастинок золота

Привабливість наночастинок (НЧ) золота полягає у здатності їхніх вільних електронів взаємодіяти зі світлом [102]. При цьому плазмонний спектр НЧ в значній мірі залежить як від адсорбованих плівок, так і оточуючого середовища [103-105]. Різноманіття методів синтезу та методів функціоналізації наночастинок (у тому числі золота) надає їм значний потенціал для практичного використання у біології [106,107], медицині [107], мікро- та нано-електроніці [108], хімії [107], тощо.

Сферичні НЧ золота складаються із металічного ядра та органічних шарів навколо нього (цитрати, тіоли, тощо) [109]. Ці шари забезпечують колоїдну дисперсію НЧ за рахунок електростатичного та/або стеричного відштовхування [109]. Крім того, через органічні шари реалізується подальша функціоналізація поверхні ядра.

Характеризація плівок на поверхні НЧ все ще залишається складним завданням. Отримання прямої інформації про їх товщину, структуру та компонентний склад методами мікроскопії обмежено по наступним причинам. По-перше, ці методи є руйнівними для більшості ОП. По-друге, вони потребують осадження та висушування НЧ на поверхнях субстратів [109]. По-третє, органічні молекули оболонки на поверхні НЧ повинні мати достатній для мікроскопії контраст, як наприклад, молекули протеїнів [110-111].

Первинним доказом наявності органічної оболонки є відмінність розрахункових спектрів поглинання поверхневого плазмону НЧ від отриманих

експериментально. Позиція максимуму полоси поглинання та її форма залежать від діелектричної проникності оточуючого середовища, а також форми та розміру НЧ [109]. Тож метод УФ спектроскопії дозволяє опосередковано оцінювати фактичний розмір НЧ.

Фактичний розмір НЧ співвідноситься з їх гідродинамічним радіусом, який може бути отримано методом динамічного розсіювання світла (ДРС). Авторами [112] проведено оцінку гідродинамічного об'єму, який займає одна молекула поліетиленгліколю (ПЕГ) у плівках різної щільності на поверхнях НЧ різного розміру. Встановлено, що молекули ПЕГ займають менший об'єм у плівках з більшою щільністю пакування, що пояснюється ослабленням латеральної взаємодії між молекулами та зневодненням ПЕГ оболонки. З іншого боку, при заданій щільності пакування плівок ПЕГ молекули займають більший об'єм у менших НЧ. Таку тенденцію автори пов'язують з тим, що зменшення розмірів НЧ призводить до розриву гідрофобних зв'язків між ланцюгами ПЕГ.

Метод ДРС потребує високої монодисперсності НЧ та не детектує зміни у розмірах, менші ніж $\sim 5\text{ нм}$. Саме тому, він часто використовується лише як додатковий для підтвердження результатів, отриманих іншими методами. В роботі [113] товщина органічної оболонки та кількість молекул пептидів у ній оцінювались за допомогою двох підходів. Перший включав у себе: спектроскопію – для встановлення наявності шару молекул пептидів, ДРС – для оцінки гідродинамічного радіусу НЧ, центрифугування – для встановлення монодисперсності НЧ. Другий підхід полягав у дослідженні товщини оболонки НЧ методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) у надвисокому вакуумі [114-115].

Про єдині вдалі спроби отримання прямої інформації про кристалічну структуру ОП на поверхні НЧ золота повідомляється у роботах [116] та [117]. Автори [116] встановили кристалічну структуру плівки р-меркаптобензойної кислоти на поверхні сферичних НЧ золота радіусом $1,5\text{ нм}$ з розділенням $1,1\text{ \AA}$.

Автори [117] отримали молекулярне розділення плівки меркаптобензойної кислоти на вдвічі менших НЧ методом трансмісійної електронної мікроскопії.

В роботі [118] методами УФ-вид спектроскопії та ДРС досліджувались НЧ золота ($d \sim 15\text{нм}$), вкриті сумішами 11-меркаптоундеканової кислоти з ПЕГ-тіолом. Було встановлено, що зміна біологічного відгуку корелює з різними конформаціями молекул ПЕГ. Гідродинамічний радіус функціоналізованих НЧ значно збільшується при співвідношенні ПЕГ до 11-меркаптоундеканової кислоти $\sim 0,7$. Таке збільшення автори [118] приписують формуванню щільноупакованого щіткового моношару ПЕГ. Водночас, з різким зростанням гідродинамічного радіусу для НЧ спостерігається синій зсув максимуму поглинання локалізованого плазмонного резонансу.

Структура оболонок НЧ також досліджувалась методами інфрачервоної (ІЧ) та ядерної магнітно-резонансної (ЯМР) спектроскопій. Було проведено ІЧ дослідження в НЧ діаметром $1,5\text{--}5,2\text{нм}$ функціоналізованих додекантіолом [120]. Встановлено, що на поверхні НЧ з $d > 4,4\text{нм}$ спостерігається формування моношарів з щітковою структурою подібною до структури моношарів на планарних поверхнях Au(111). Також методами ІЧ та ЯМР спектроскопії проводилось порівняння структури моношарів алкантіолів різної довжини, які вкривають НЧ, осаджені на субстрати та у колоїдних розчинах [121]. Встановлено, що більш короткі алкантіоли формують моношар з більшим ступенем впорядкування на НЧ в повітрі ніж на НЧ у рідкому стані.

1.4. Висновки

Високовпорядковані моношарові органічні плівки є об'єктом значної кількості досліджень. Серед них особлива увага приділялась системі n-алкани-графіт (як модельній для фізадсорбованих плівок), та системі аліфатичні тіоли на Au(111), як модельній для хемособованих плівок.

Однак, суттєвим недоліком численних досліджень адсорбції n-алканів на графіті є несистематичність. Нанесення та дослідження плівок проводилося у нееквівалентних експериментальних умовах (різні типи розчинників, температура, концентрація та ін.). У той же час, добре відомо, що недотримання експериментальних умов може радикально впливати на кінцеві структури плівок.

Крім того, загальноприйнята модель пакування n-алканів на графіті (модель Грожека) не враховує несумірності між молекулами та підкладкою. Тому можна очікувати, що при зростанні довжини алкільного ланцюга фактор несумірності може бути домінуючим і призводити до відхилень від моделі Грожека, а також до появи нових властивостей моношарових плівок.

Обмеженими залишаються і дослідження бікомпонентних сумішей алканів, плівки яких мають значно багатший спектр структур та фізичних властивостей. Дослідження фізичних властивостей моношарів n-алканів на графіті (зокрема трибологічних) не отримали належної уваги із-за їх відносно слабкої Ван дер Ваальсової взаємодії з підкладками і браку неруйнівних методів дослідження таких систем. Систематичні дослідження проводилися лише для зносостійких хемосорбованих моношарів аліфатичних тіолів. Однак, ці дослідження здебільшого проведені в мезоскопічному масштабі з використанням шорстких поверхонь та без належного контролю структури моношарів до та після вимірювань. Крім того, при переході від плівок золота напорошених на слюда, до граней наночастинок Au характеристика ОП значно ускладнюється. Більшість методів потребує осадження та висушування наночастинок або значного контрасту молекул плівки.

В цьому контексті представлена робота присвячена наступним питанням:

- особливостям пакування однокомпонентних моношарів n-алканів;
- особливостям адсорбції бінарних сумішей n-алканів кратної довжини;
- залежності трибологічних властивостей моношарів n-алканів на графіті від їхнього компонентного складу та структури;
- впливу модифікації поверхні Au(111) моношарами аліфатичних тіолів на її гідрофільні властивості;
- встановленню товщини та компонентного складу органічних шарів, що стабілізують НЧ;
- особливостям адсорбції молекул аліфатичних тіолів на поверхні сферичних наночастинок Au у колоїдному стані.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження структури моношарових плівок на атомно-гладких поверхнях проводилось методом сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ), адаптованим до інтерфейсів рідина/тверде тіло та повітря/тверде тіло [122]. Трибологічні властивості функціоналізованих моношарами поверхонь досліджувалися методом магнітного левітаційного трибометра (МЛТ) [93]. Для дослідження гідрофільних/гідрофобних властивостей плівок використовувався метод статичного крайового кута змочування.

Тонкі плівки на поверхні наночастинок золота досліджувались методами атомно-силової (АСМ) та сканувальної електронної (СЕМ) мікроскопії, малокутового розсіювання нейтронів, та УФ-видимої спектроскопії.

Всі використані у роботі реактиви є комерційно доступними (фірма Sigma Aldrich) з чистотою не менше ніж 99,8%.

2.1. Технології приготування об'єктів дослідження

Технології приготування поверхонь графіту та Au(111)

Як підкладки в роботі використані атомно-гладенькі поверхні графіту та реконструйовані поверхні Au(111).

Атомно-гладенькі поверхні графіту отримувались сколюванням монокристалу графіту липкою стрічкою. Отримані у такий спосіб поверхні являли собою набір атомно-гладеньких терас (рис. 2.1.a) з висотами, кратними відстані між сусідніми шарами графіту ($\sim 0,67\text{ нм}$) та з протяжністю порядку кількох сотень нанометрів.

Атомно-гладенькі реконструйовані поверхні Au(111) отримувались відпаленням комерційно доступних плівок золота (товщиною $\sim 150\text{ нм}$), напорошених на слюду, у полум'ї газового пальника. Для відпалення використовувалась суміш газів пропан-бутан (80:20). Плівки золота поступово

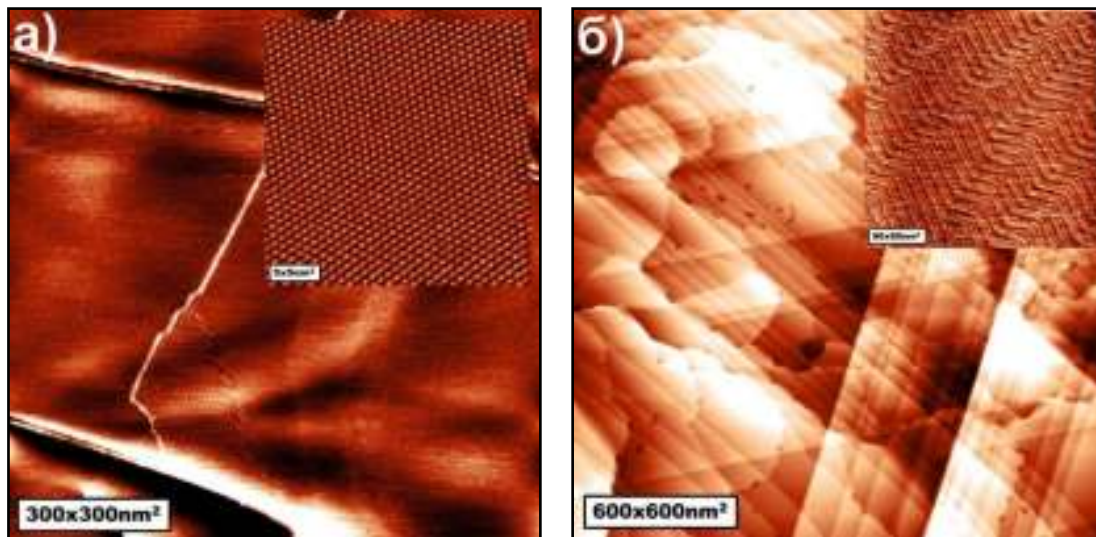


Рис. 2.1. СТМ-зображення атомно-гладких поверхонь (а) – графіту; (б) - реконструйованого Au(111). Вставки до рис. – зображення атомарних структур. Тунельні параметри: $U_t=50\text{мВ}$, $I_t=100\text{нА}$

прогрівалися протягом $\sim 90\text{сек.}$ до температури $\sim 150^\circ\text{C}$, після чого, проводилося внесення підкладки в зону полум'я з температурою $\sim 350^\circ\text{C}$ на $\sim 2\text{-}3\text{сек.}$ Одразу після відпалу проводився контроль якості підкладок методом СТМ. Хімічна чистота поверхні оцінювалась за наявністю ліній реконструкції. Консервація реконструйованих поверхонь проводилася нанесенням плівок n-тетрадекану.

Отримані за такою технологією поверхні Au(111) являли собою сукупність трикутних атомно-гладких терас з латеральною протяжністю порядку кількох сотень нанометрів (рис. 2.1.б). Висота терас є кратною міжплощинній відстані Au(111) ($\sim 0,24\text{нм}$).

Нанесення плівок

Плівки n-алканів наносились осадженням із краплі розчину у кімнатних умовах ($t \sim 20^\circ\text{C}$). Як розчинник використовувався n-тетрадекан. Плівки $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ та $\text{C}_{16}\text{H}_{34}/\text{C}_{34}\text{H}_{70}$ наносилися із концентрованого рідкого $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. В деяких експериментах як розчинник використовувався фенілоктан. СТМ-дослідження моношарів проводилися у краплині розчину, із якої вони осаджувалися.

Плівки аліфатичних тіолів наносились осадженням із об'єму розчинів у етанолі. Час експозиції підкладок у розчині варіювався від $\sim 30\text{сек.}$ до 40хв.

Надлишок молекул змивався етанолом. СТМ-дослідження моношарів проводилися в атмосферних умовах після випаровування розчинника.

Приготування розчинів

Приготування розчинів досліджуваних речовин проходило за наступною процедурою:

1. Приготування насиченого розчину: $\sim 1\text{мг}$ твердої речовини розводиться в $\sim 2\text{мл}$ розчинника;
2. Осадження надлишку молекул: насичений розчин відстоюється протягом $1\text{-}2\text{год}$;
3. Зменшення концентрації розчину: з верхньої частини відстояного насиченого розчину відбираються $2\mu\text{л}$, після чого, $2\mu\text{л}$ розбавляються 2мл розчинника. Процедура зменшення концентрації розчину повторюється доки товщина одержуваних плівок досягає моношару.

Приготування розчинів з *рідких речовин* проходило їх поступовим розбавленням до концентрацій, при яких відбувається формування моношарів.

Приготування розчинів *сумішей* проводилось за наступною процедурою:

1. Приготування насиченого розчину кожного компонента;
4. Осадження надлишку молекул: Насичені розчини відстоюються протягом $1\text{-}2\text{год}$;
2. Приготування суміші: З верхньої частини кожного з відстояних розчинів відбираються по $2\mu\text{л}$, та змішуються;
5. Зменшення концентрації суміші: До отриманої суміші додаються 2мл розчинника. Потім проводиться поступове зниження концентрації додаванням по 2мл розчинника, доки товщина плівок не досягає моношарової. Приблизна оцінка виявляє, що концентрація розчинів складає $\sim 10^{-6}\text{--}10^{-7}\text{М}$.

Синтез наночастинок Au

Сферичні НЧ Au отримувалися модифікованим методом Туркевича [102], який полягає у відновленні золотохлористоводневої кислоти (HAuCl_4) цитратом

натрію. Пропорції реагентів підбиралися таким чином, щоб діаметр синтезованих НЧ становив $\sim 16\text{ нм}$.

Синтез НЧ у водному середовищі проводився за наступним протоколом:

5 мл початкового водного розчину HAuCl_4 концентрації $3,72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ розбавлялися водою до концентрації $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$. Після чого, до 20 мл нового розчину концентрацією $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$, нагрітого до кипіння, додавався 1 мл водного розчину трисодіумцитрату ($\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COOH})$) з концентрацією $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$. Отримана суміш кип'ятилася протягом $\sim 5\text{ хв}$, доки її колір не змінювався з прозорого на яскраво малиновий.

Синтез НЧ у водному середовищі, представленому сумішшю $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ проводився шляхом модифікації протоколу синтезу НЧ у водному середовищі. 5 мл початкового водного розчину HAuCl_4 з концентрацією $3,72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ розбавлявся дейтерованою водою D_2O до концентрації $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$. Після чого, до 20 мл отриманого розчину нагрітого до кипіння, додавався 1 мл водного розчину трисодіумцитрату ($\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COOH})$) з концентрацією $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$. Отримана суміш кип'ятилася протягом $\sim 5\text{ хв}$, доки її колір не змінювався з прозорого на яскраво малиновий.

Модифікація поверхонь наночастинок Au

Модифікація поверхонь НЧ Au проводилася з НЧ у колоїдному стані. До 1 мл розчину НЧ концентрацією $0,12 \times 10^{10} \text{ 1/м}^3$ додавався 1 мл водно-етанольного розчину молекул тіолів. У роботі використовувалися розчини тіолів з концентраціями $0,1 \text{ мМ}$, $1,0 \text{ мМ}$, $1,49 \text{ мМ}$, $10,0 \text{ мМ}$, $14,9 \text{ мМ}$, 100 мМ , 149 мМ , 1 мМ .

Технологія приготування ансамблів наночастинок на кремнії

Для дослідження товщини та складу стабілізуючих цитратних шарів на поверхні наночастинок Au у роботі запропоновано двохшаровий ансамбль з НЧ на поверхні кремнію (рис. 2.2). Приготування ансамблів проводилося наступним чином:

1. Очищення кремнієвих підкладінок. Пластини кремнію ($30 \times 15\text{ мм}$) промивалися у розчині ацетону в ультразвуковій ванні протягом $\sim 5\text{ хв}$ і

висушувались у потоці нітрогену. Висушені пластини занурювались у суміш концентрованої H_2SO_4 з H_2O_2 (відношення об'ємів 2,5:1) на $\sim 30\text{хв}$, та промивалися деіонізованою водою з подальшим висушуванням у потоці нітрогену.

2. Функціоналізація кремнію шаром молекул (3 амінопропіл)-триетоксисілану (APTES). Відмиті підкладки кремнію занурювались у 1% метанольний розчин молекул APTES.

3. Видалення надлишку молекул APTES. Функціоналізовані підкладки занурювались в ультразвукову ванну з деіонізованою водою на $\sim 5\text{хв}$. Процедура повторювалась 3 рази.

4. Осадження НЧ, синтезованих у воді. Функціоналізований молекулами APTES кремній занурювався на $\sim 12\text{год}$. у водний розчин НЧ.

5. Адсорбція молекул 1,9-нонадитіолу (NDT). Кремнієва підкладка з НЧ занурювалась на $\sim 1\text{хв}$ у розчин NDT. Після чого надлишок молекул NDT змивався етанолом, а зразок висушувався у потоці нітрогену.

6. Осадження НЧ, синтезованих у суміші вода/дейтерована вода. Після адсорбції молекул NDT зразок занурювався на $\sim 12\text{год}$. у розчин НЧ в суміші вода/дейтерована вода.

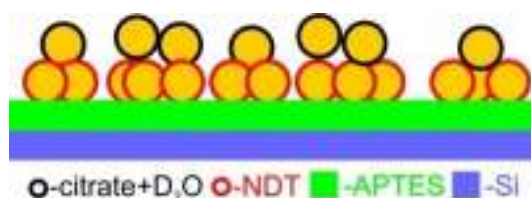


Рис. 2.2. Модель двошарових ансамблів НЧ Au на поверхні кремнію.

2.2. Методи

Метод СТМ

Основою методу є квантово-механічний ефект тунелювання електронів крізь вузький потенціальний бар'єр між двома провідниками (зондом та зразком) у зовнішньому електричному полі. Відстань між зондом та зразком має бути меншою ніж довжина, на якій затухають хвильові функції електронів, що

долають потенціальний бар'єр ($\Psi(z) \sim \exp(-\frac{pz}{h})$). Основний внесок у тунельний струм роблять електрони з енергією близькою до енергії Фермі. У разі $eU_t \ll \varphi$ (φ – робота виходу) тунельний струм I_t пропорційний прикладеній напрузі U_t :

$$I_t = AU_t e^{-b\sqrt{\varphi d}}$$

d – відстань між двома провідниками; A і b – деякі константи.

Експоненціальний характер залежності $I_t(d)$ зумовлює високу чутливість тунельного струму до ширини тунельного бар'єру d , що робить метод СТМ високочутливим до електронної структури поверхні.

Принципова схема СТМ (рис. 2.3) включає у себе: металічний зонд; зразок, який проводить струм; п'єзоелемент (електромеханічний X,Y,Z – позиціонер); система керування; система зворотного зв'язку; система для виводу зображення. Тунелювання відбувається між металічним зондом (тонким металічним вістрям) та зразком. Під дією керуючої напруги п'єзоелемент змінює свої лінійні розміри, регулюючи відстань зонд-зразок та, як наслідок, струм між ними. Тунельним середовищем може слугувати вакуум, повітря або рідина. Сканування поверхні зразка у напрямку X та Y, з одночасним вимірюванням вихідного сигналу, дозволяє отримувати зображення поверхневої структури. Зображення структури можуть бути отримані в двох режимах сканування: *сталості висоти* (рис. 2.4.а) та *сталого струму* (рис. 2.4.б). В режимі *сталого струму* система зворотного зв'язку стабілізує тунельний струм, контролюючи відстань між вістрям та зразком. Інформація про топографію поверхні міститься у залежності $h(X,Y)$. В такому режимі зонд повторює профіль поверхні в процесі сканування. Недоліками цього режиму є обмеження швидкості сканування інертністю

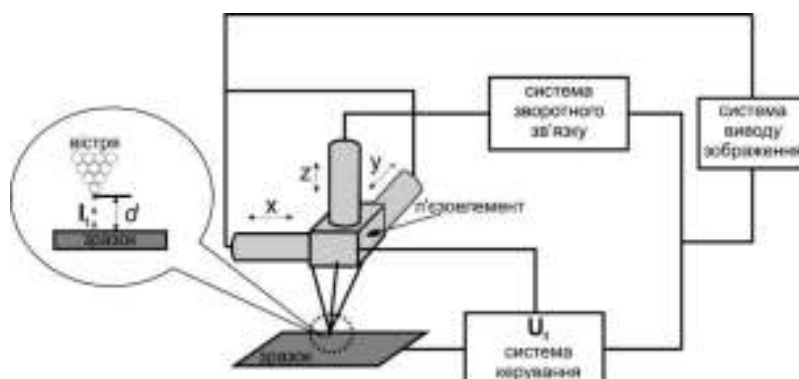


Рис. 2.3. Принципова схема СТМ.

електромеханічного позиціонера та системою зворотного зв'язку. Крім того, при повільному скануванні зростає вплив температурного дрейфу. В режимі *сталої висоти*, зонд переміщається над поверхнею на постійній відстані в декілька ангстрем. Інформація про топографію поверхні міститься у залежності $I(X,Y)$. Сканування в цьому режимі проводиться або при вимкненій системі зворотного зв'язку або зі швидкостями, що значно перевищують швидкість її реакції. Однак, внаслідок цього існує небезпека механічного контакту зонда та поверхні зразка.

В роботі використовувався мікроскоп Solver Pro NT-MDT, модифікований для вимірювань на інтерфейсах рідина/тверде тіло та в атмосферних умовах. Сканування проводилося у режимі сталого струму. Після отримання зображень проводилося програмне вирахування нахилу площини для покращення наочності зображень. Як зонд використовувався платино-іридієвий дріт ($Pt:Ir = 80\%:20\%$, діаметр 250мкм). Вістря готувалися обрізанням шматка дроту (довжиною $\sim 15\text{мм}$) твердосплавними гільйотинними ножицями з прикладанням при розрізанні розривного навантаження. Калібрування вістря проводилося на тестовій підкладці з графіту. Для візуалізації молекулярних структур використовувалися наступні діапазони тунельних струмів та напруг: $I_t=30-300\text{нА}$ $U_t=30-600\text{мВ}$. Швидкість сканування складала $100-300\text{нм/сек}$. Температурний дрейф не перевищував 3нм/хв . Похибка при вимірюванні відстаней у площині (X-Y) не перевищувала 5%.

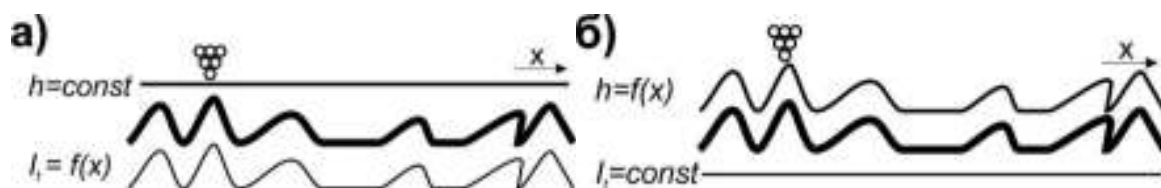


Рис. 2.4. Основні режими роботи СТМ. (а) – режим сталої висоти; (б) – режим сталого струму.

Метод АСМ

Основою методу є вимірювання сили міжатомної взаємодії між атомами поверхні зразка та атомами зонду.

Принципова схема АСМ (рис. 2.5) включає у себе: кантилевер (зонд та пружна консоль, відомої жорсткості, на якій закріплено зонд); система детектування (лазер, фотодатчик); система зворотного зв'язку.

Для топографування поверхонь у роботі використовувався комерційно доступний АСМ Bruker Multimode. Виміри проводилися в умовах навколишнього середовища у безконтактному статичному режимі методом постійної сили. Радіус зонда кантилевера складав ~ 20 нм. Додаткова обробка АСМ-зображень не проводилася.

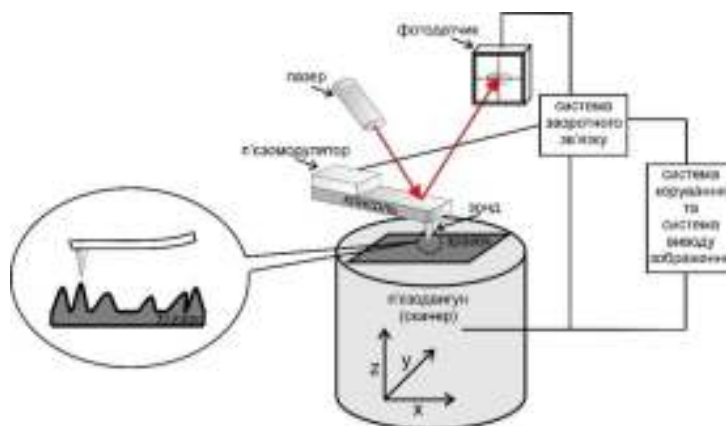


Рис. 2.5. Принципова схема АСМ.

Метод крайового кута змочування

Основою методу є порівняння адгезійної та когезійної взаємодій тестової рідини. Кількісною мірою цих взаємодій є кут на границі розділу трьох фаз, між дотичною до поверхні фази рідина-газ та твердою поверхнею з вершиною у точці контакту розділу фаз – *крайовий кут змочування*. Він може бути виміряний як кут, який утворюється між твердою фазою та поверхнею, яка дотикається до поверхні краплі у місці її контакту з твердою фазою (рис. 2.6.а).

Дослідження гідрофобних властивостей поверхні проводилося методом статичного крайового кута змочування на установці лабораторного виготовлення представлений на рис. 2.6.б та програмного забезпечення Micro-Measure version 1.2. (license GNU). Вимірювання крайового кута проводилося одразу після функціоналізації поверхні та випаровування розчинника. Безпосередньо перед нанесенням плівок проводився контроль гідрофільності відпалених підкладок Au(111). В якості змочувального агенту для встановлення

гідрофільності використовувалася деіонізована вода. Об'єм краплі складав $\sim 2 \mu\text{л}$. Значення крайового кута усереднювалось по результатам п'яти вимірювань. Похибка вимірювання складала $\pm 2^\circ$. Калібрування проводилося шляхом порівняння значень крайового кута змочування чистих поверхонь ВОПГ та реконструйованого Au(111), отриманих на лабораторній установці та отриманих на комерційно доступних гоніометрах [123].

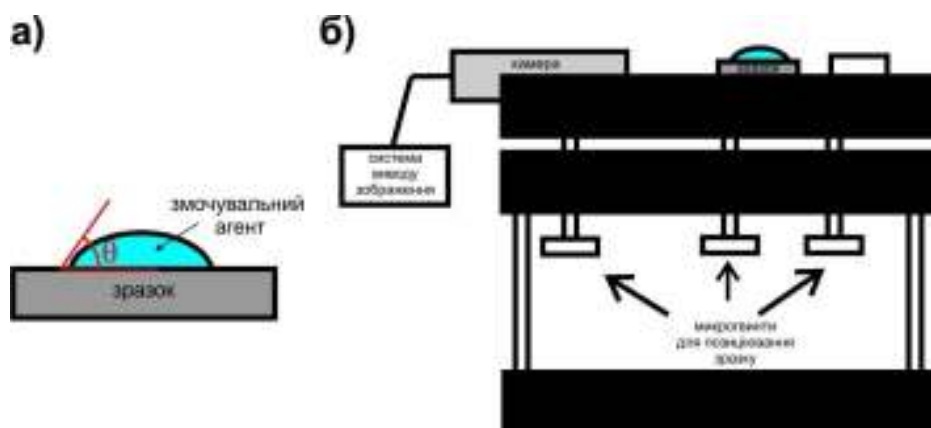


Рис. 2.6. (а) – крайовий кут змочування θ . (б) – принципова схема установки для вимірювання крайового кута змочування.

Метод магнітного левітаційного трибометра

Для вимірювання трибологічних властивостей моношарів у роботі використовувалися методика та установка розроблена авторами [105]. *Основою методики* є коливання маятника у зовнішньому магнітному полі. В методі МЛТ з експериментальної залежності коливань від часу $\varphi(t)$ визначається коефіцієнти тертя μ_{k0} . Схему експериментальної установки представлено на рис. 2.7. Установка складається з маятника, датчика навантаження та магнітного датчика. На осі маятника знаходяться два магніти, а на його кінці сталева кулька радіусом $R = 0,8 \text{ мм}$. Місце кріплення зразка співпадає з місцем кріплення маятника, та знаходиться на датчику навантаження, який контролює нормальне навантаження N . Початковий кут відхилення маятника від положення рівноваги для пар *n*-алкан/графіт $\sim 20^\circ$. Робоче навантаження на зразок складало $\sim 4,9 \times 10^{-3} \text{ Н}$. Додаткове навантаження контролювалося шляхом прикладання напруги ($\sim 0,1 \text{ В}$) між сталеною кулькою та зразком. Величина початкового кута відхилення підтримувалася електричним мотором протягом 5–10 сек, після чого маятник

відпускався у вільний рух. МЛТ-вимірювання проводилися за кімнатної температури. До та після експерименту проводився контроль стану поверхні у місці контакту методом СТМ.

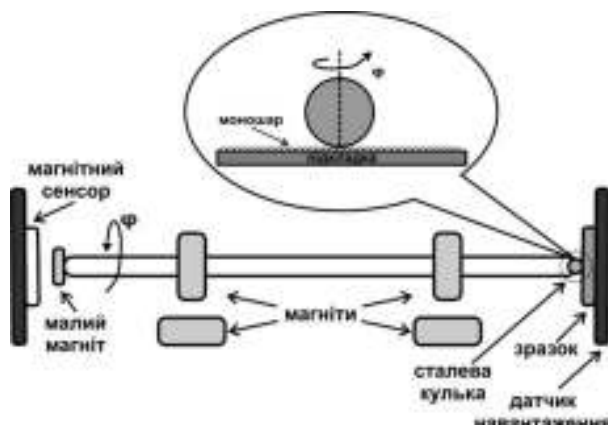


Рис. 2.7. Принципова схема МЛТ.

Метод СЕМ

Основою методу є реєстрація сигналу, який виникає в результаті взаємодії сфокусованого пучка електронів зі зразком. Принципова схема СЕМ (рис. 2.8) включає у себе: джерело електронів; оптичну систему для фокусування електронів та сканування; камеру зі зразком; детектори реєстрації сигналу; систему відкачки, необхідну для створення вакууму у камері зі зразком.

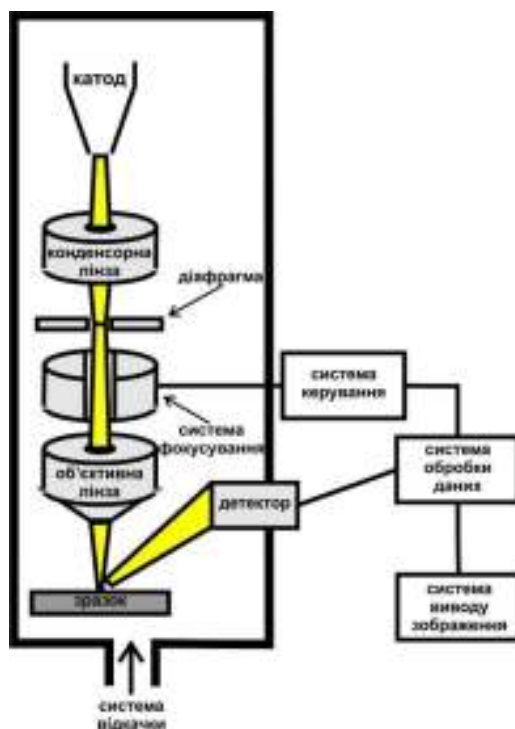


Рис. 2.8. Принципова схема СЕМ.

У роботі використовувався комерційно доступний мікроскоп Zeiss Libra120. За значення діаметру НЧ Au бралось середнє значення діаметру серед 1000 НЧ, випадково вибраних з 20 зображень. Напруга прискорення складала 20кВ, струм пучка електронів – 20нА, просторова роздільна здатність – 1-5μм.

Метод малокутового розсіяння нейтронів

Основою методу є аналіз дзеркально відбитих від інтерфейсів пучків нейтронів.

Експерименти з нейтронної розсіяння були виконані на часопролітному рефлектометрі GRAINS [124] в атмосферних умовах, джерелом нейтронів слугував імпульсний реактор ІБР-2 (Лабораторія нейтронної фізики ім. І.М. Франка Об'єднаного інституту ядерних досліджень, Дубна, Росія). Принципова схема рефлектометра GRAINS (рис. 2.9) включає у себе: сповільнювач нейтронів, головна частина, фоновий переривач, система формування пучка нейтронів, позиціонер зразка, детекторна система.

Нейтронна відбивна здатність вимірювалась у режимі «луч-3-повітря» як функція проекції імпульсу на нормаль до поверхні зразка $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, з фіксованим кутом падіння $\theta=5\text{мрад}$, та довжиною хвиль нейтронів λ у діапазоні 0,1-0,6нм (тепловий режим реактора ІБР-2). Отримані дані оброблялися за допомогою пакету MOTOFIT [125] для програмного забезпечення Igor Pro. Інтерфейс був представлений у вигляді профілю щільності довжини розсіювання (SLD), модульованого уздовж глибини зразка (глибинний профіль). Декілька шарів на підкладці були введені для розрахунку теоретичної відбивної здатності і підганялися до експериментальних кривих, варіюванням екстенсивних параметрів кожного з досліджуваних шарів (включаючи товщину d , середню величину SLD , та шорсткість σ).

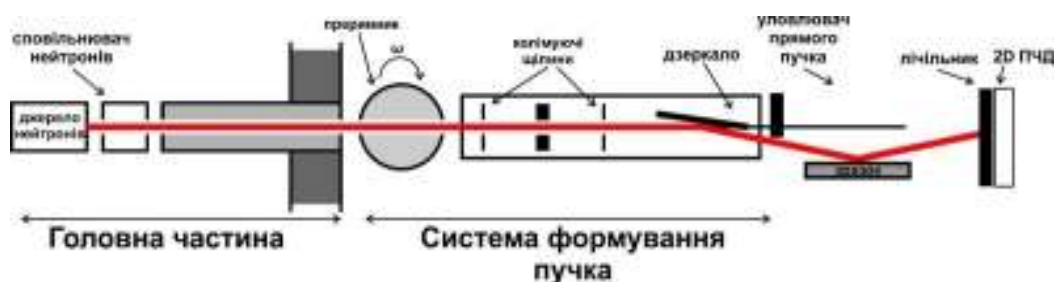


Рис. 2.9. Принципова схема часопролітного рефлектометра GRAINS [124].

Метод спектроскопії у УФ-видимому діапазоні

Основою методу є вимірювання екстинкції світла у діапазоні довжини хвилі 100-700нм, при його проходженні крізь речовину.

Дослідження оптичних властивостей НЧ проводилося спектрофотометром CARY 5000у, принципова схема якого включає у себе: джерело випромінювання; монохроматор; кюветний відсік, у якому розташовується кювета зі зразком, та кювета з референтним розчином; фотодетектор.

Для дослідження кінетики адсорбції молекул на поверхні НЧ кювета з досліджуваним зразком була додатково оснащена перистальтичним насосом для реалізації методу «зупиненого струменя» («stopped flow» method) [126]. Принципова схема установки представлена на рис. 2.10.

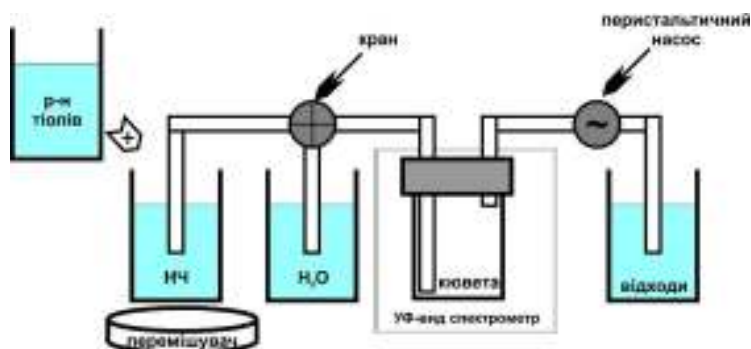


Рис. 2.10. Схема експериментальної установки для дослідження кінетики адсорбції молекул тіолів на поверхні НЧ золота.

Детектувалося світло, яке пройшло крізь розчин НЧ у кварцовій кюветі товщиною 1мм. Перед кожним виміром проводилася процедура калібрування за спектрами поглинання деіонізованої води (для чистих НЧ) та за спектрами поглинання суміші деіонізована вода/етанол у пропорції 3:1 (для функціоналізованих НЧ).

Процедура зняття спектрів для дослідження кінетики адсорбції включала у себе наступні етапи:

1. Отримання калібрувальних спектрів;
2. Додавання до розчину НЧ розчину тіолів;

3. Швидке наповнення кювети спектрометру сумішшю тіол/НЧ (об'єм суміші $V = 4\text{мл}$) за допомогою перистальтичного насоса (швидкість потоку 20мл/хв). Час між додаванням розчину тіолів до НЧ та зняттям першого спектру – «Мертвий час» $\sim 1\text{ хв}$;
4. Отримання УФ-вид спектрів з інтервалом 1хв ;
5. Відкачка досліджуваного зразку, після закінчення еволюції довжини хвилі максимуму поглинання та інтенсивності максимуму поглинання).

2.3. Висновки

Отже, у розділі 2 надано технології приготування об'єктів дослідження та перелік методів, які використовувались у роботі.

РОЗДІЛ 3

АДСОРБЦІЯ n-АЛКАНІВ

У розділі представлено результати досліджень особливостей пакування моношарів n-алканів C_nH_{2n+2} (далі C_n) та їх бінарних сумішей на атомно-гладких поверхнях графіту та реконструйованій поверхні Au(111). У першій частині розділу (підрозділи 3.1 – 3.7) описані результати експериментів, у другій (підрозділ 3.8) – інтерпретація отриманих результатів.

3.1. Обґрунтування вибору молекул

За даними літератури встановлено, що у нормальних умовах алкани з $n \geq 17$ формують тверді смектичні моношари, які мають ламелеподібну структуру [14]. Пакування молекул у цих моношарах відповідає моделі Грожека [32]. Згідно цієї моделі, площа вуглецевих скелетів молекул паралельна поверхні графіту, а центри CH_2 -груп розташовані над центрами гексагонів графіту. Водночас, головні осі молекул паралельні напрямку $\langle 110 \rangle$ базисної грані (0001) поверхні графіту та перпендикулярні до борозенок між ламелями. Таке пакування є результатом балансу двох Ван дер Ваальсових взаємодій: (i) молекула-підкладка та (ii) молекула-молекула.

Однак, незважаючи на численність досліджень системи n-алкан – графіт, ці дослідження є фрагментарними. Так, дані щодо пакування молекул деяких довжин відсутні (наприклад C_{24} , C_{29} , C_{60}), тоді як відомо, що пакування дуже чутливе до довжини алкільного ланцюга. Окрім того, нанесення та дослідження плівок проводилося у нееквівалентних експериментальних умовах (різні типи розчинників, температура, концентрація та ін.). Хоча встановлено, що умови нанесення, зокрема тип розчинника, можуть радикально впливати на структуру моношару [6, 127, 128]. Отже, не можна виключати, що при використанні різних типів розчинників можуть виникати пакування, які не відповідають загальновизнаній моделі Грожека. Дійсно, в представленій роботі виявлені аномалії пакування, які не тільки не відповідають цій класичній моделі, а і про-

тирічать їй.

Також, відкритим залишається питання про особливості адсорбції багатокомпонентних сумішей нормальних алканів, зокрема бінарних сумішей молекул з кратними довжинами. В плівках саме таких сумішей можна очікувати формування несегрегованих моношарів. З огляду на це, в роботі були обрані пари молекул з кратними довжинами, а саме C16/C34, C24/C48, C24/C50, C25/C50.

Зважаючи на вищесказане було обрано наступний ряд молекул та проведено дослідження за такою логікою:

- 1) C30 та C34 – для з'ясування впливу розчинника на структуру моношарів;
- 2) C24 та C29 – як молекули, які раніше не досліджувались;
- 3) C48, C50, C60 – як молекули, під час адсорбції яких можна очікувати аномальні пакування (які протирічать моделі Грожека).

Особлива увага в роботі приділяється дослідженням адсорбції C16, як молекулам з довжиною, найближчою до молекул C14, що виступають в роботі в ролі універсального розчинника (з метою виключення співадсорбції C16 і C14 при пониженні температури).

Також вибір адсорбатів був компромісом між їх комерційною доступністю та прагненням до систематичності досліджень. Для виключення впливу типу розчинника на процеси самоорганізації для нанесення моношарів як універсальний розчинник в роботі використовувався n-тетрадекан (C14). Саме цей представник гомологічного ряду n-алканів задовольняє основним вимогам, що висуваються до тунельних середовищ. Виняток становлять: експерименти з C16 та сумішшю C16/C34, де в ролі розчинника виступав C16; а також додаткові експерименти з розчинником фенілоктаном.

Процедури нанесення проводились з розчинів при температурі $\sim 20 \pm 1^\circ\text{C}$, окрім випадків, де це оговорюється окремо.

3.2. Адсорбція C30 та C34

СТМ-зображення (рис. 3.1) виявляють, що структури моношарів C30 та

С34, у разі нанесення з n-тетрадекану не відрізняються від структур, отриманих з використанням інших розчинників [6, 9].

Моношари С30 та С34 мають ламелеподібне пакування. Ширина ламелей співпадає з довжиною молекул і становить $\sim 3,7\text{ нм}$ та $\sim 4,3\text{ нм}$ відповідно. Зображення малого масштабу виявляють, що кут нахилу молекул до борозенок між ламелями складає $\sim 90^\circ$. Відстань між сусідніми молекулами в ламелі $\sim 4,7\text{ нм}$, та відповідає випадку, коли площина алкільних ланцюгів паралельна площині поверхні графіту. Ширину борозенок між ламелями δ можна визначити лише для моношару С30 ($\sim 0,6\text{ нм}$), оскільки у моношарах С34 борозенки розмиті.

На СТМ-зображеннях з інтрамолекулярним розділенням проявляється внутрішня структура молекул. Вздовж головних осей молекул спостерігаються ряди яскравих плям, які відповідають окремим CH_2 -групам алкільних ланцюгів (відстань між плямами складає $\sim 0,25\text{ нм}$).

Отримані результати в ключових рисах узгоджуються з описаними в літературі, однак СТМ-зображення моношару С34 (рис. 3.1.б) виявляє дві особливості. По-перше, розмитість борозенок між ламелями. Границі між ламелями визначаються лише завдяки їхній підвищеній яскравості, водночас, розрізнити кінці окремих молекул не виявляється можливим. Складається враження, що на поверхні графіту адсорбовані нескінченні алкільні ланцюги.

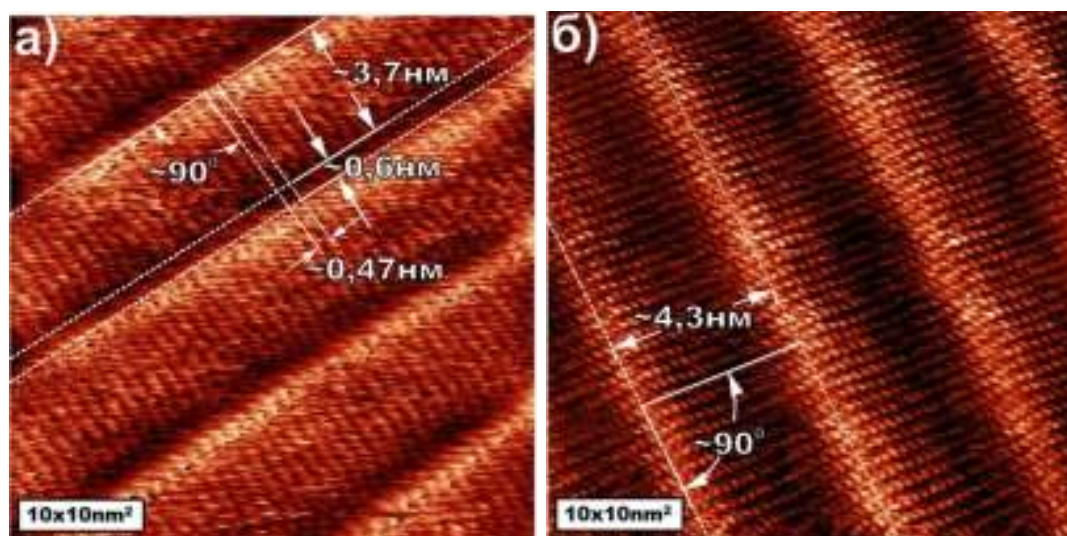


Рис. 3.1. СТМ-зображення ламелевидного пакування моношарів (а) – С30 та (б) – С34 на поверхні графіту. Тунельні параметри: $U_t = 150\text{ мВ}$, $I_t = 80\text{ нА}$.

По-друге, немонотонна модуляція СТМ-контрасту CH_2 -груп вздовж молекул. Така модуляція може бути обумовлена прогином молекул під дією сил стиску з боку молекул сусідніх ламелей («стиснутий» моношар). Фактори, що впливають на стиск (або розтяг) моношару, та, як наслідок, на його структуру і СТМ-контраст більш детально обговорюються у підрозділі 3.8.

3.3. Адсорбція С24

СТМ-зображення моношарів С24, отриманих нанесенням із розчину у тетрадекані (рис. 3.2.а) виявляють ламелеподібну структуру з прямокутним пакуванням молекул. Ширина ламелей становить $\sim 3,1 \text{ нм}$. Відстань між сусідніми молекулами у ламелі складає $\sim 0,48 \text{ нм}$ (паралельна орієнтація вуглецевого скелету). Ширина борозенок між ламелями – $\delta \sim 0,5 \text{ нм}$. В моношарах С24 співіснують ламелі двох типів. В ламелях першого типу, борозенки мають підвищену яскравість та посилений контраст. Вони виглядають як темні глибокі западини між кінцями молекул у сусідніх ламелях. В ламелях другого типу борозенки мають знижену яскравість з послабленим контрастом. Внаслідок чого здається, що їх глибина менша ніж у борозенок ламелей першого типу.

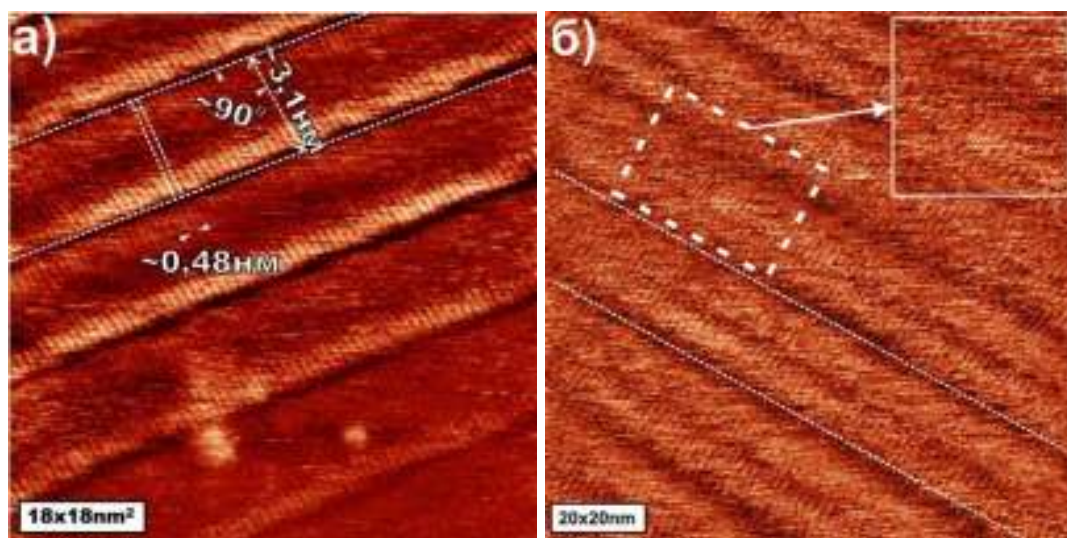


Рис. 3.2. Моношар С24 на поверхні ВОПГ, нанесений осадженням із (а) – тетрадекану і (б) – фенілоктану. Пунктирним прямокутником виділено область, представлену на вставці. Вставка на рис (б) – зображення тунельно прозорої ділянки, на якій проявляється атомна структура підкладки. Тунельні параметри: $U_t = 200 \text{ мВ}$, $I_t = 30 \text{ нА}$.

Моношари молекул C24, отримані з тетрадекану (рис. 3.2.а) і фенілоктану (рис. 3.2. б) мають схожу структуру. Однак, СТМ-зображення на рис. 3.2.б виявляє ряд відмінностей.

Моношари, отримані з фенілоктану мають розмиті борозенки (ілюзія адсорбції нескінченних алкільних ланцюгів), внаслідок чого, на рис. 3.2.б неможливо розрізнити кінцеві CH₃-групи молекул і оцінити ширину борозенок.

Важливою особливістю СТМ-зображень моношарів C24 є майже стрибова зміна СТМ-контрасту вздовж молекулярних осей. На СТМ-зображеннях моношарів C24, нанесених з тетрадекану (рис. 3.2.а), один кінець молекули має аномально підвищену яскравість. Водночас, на рис. 3.2.б СТМ-контраст середньої частини молекул суттєво ослаблений порівняно контрастом кінців. Такі аномалії контрасту не можуть бути пояснені несумірністю між алкільними ланцюгами та підкладкою ($T_{alk}=0,251\text{нм}$; $T_{gr}=0,246\text{нм}$), оскільки в такому разі контраст змінюється плавно, як наприклад, у моношарах довголанцюжкових алканів (див. C48 на рис. 3.8). Спостережені аномалії можуть бути спричинені поворотною конформацією молекул внаслідок стиску плівки вздовж напрямку головних осей молекул. Навіть незначний поворот фрагменту ланцюга навколо валентного С-С зв'язку буде призводити до його віддалення від підкладки і, як наслідок, до значного збільшення Z-координати CH₂-груп. Водночас, неконформовані фрагменти молекул можуть знаходитися у епітаксiальному співвідношенні з підкладкою, про що свідчать місця тунельної прозорості моношару на рис. 3.2.б. Слід зауважити, що такий ефект стиску може спостерігатись тільки для специфічних довжин молекул (див. підрозділ 3.8).

3.4. Структурні аномалії пакування моношарів C48, C50 та C60

З літератури відомо, що на графіті, незалежно від довжини алкільного ланцюга, моношари алканів мають пакування, яке відповідає визнаній класичною моделі Грожека. Однак, проведені СТМ-дослідження адсорбції довгих алканів (C48, C50, C60) виявляють ряд відхилень від цієї моделі. Нижче основна увага зосереджена на спостережених структурних аномаліях.

3.4.1. Дефекти пакування C60

Моношар C60 має ламелеподібну структуру (рис. 3.3). Ширина ламелей відповідає довжині молекул C60 ($\sim 7,5$ нм). У більшій частині моношару головні осі молекул перпендикулярні до борозенок між ламелями і паралельні напрямку $\langle 100 \rangle$ базисної площини графіту (модель Грожека). Однак, на СТМ-зображенні на рис. 3.3 існують два домени А та В з кутом розорієнтації ламелей по відношенню до ламелей решти моношару $\sim 75^\circ$ і $\sim 90^\circ$ відповідно. Це означає, що головні осі молекул в доменах непаралельні напрямку $\langle 100 \rangle$, отже, пакування молекул у цих доменах не відповідає моделі Грожека. Відомо, що пакування алкільних ланцюгів згідно моделі Грожека (паралельно $\langle 100 \rangle$) відповідає абсолютному мінімуму енергії моношару (стабільний стан). Оскільки в доменах А і В осі молекул не співпадають з цим напрямком, їхнє пакування відповідає метастабільному стану. Можна очікувати, що при певних умовах (температура, вплив електричного поля в тунельному проміжку) такі метастабільні домени можуть переходити (перебудовуватись) в стабільний стан з пакуванням по Грожеку. Крім того, домени А і В є дефектами, які можуть впливати на ріст та

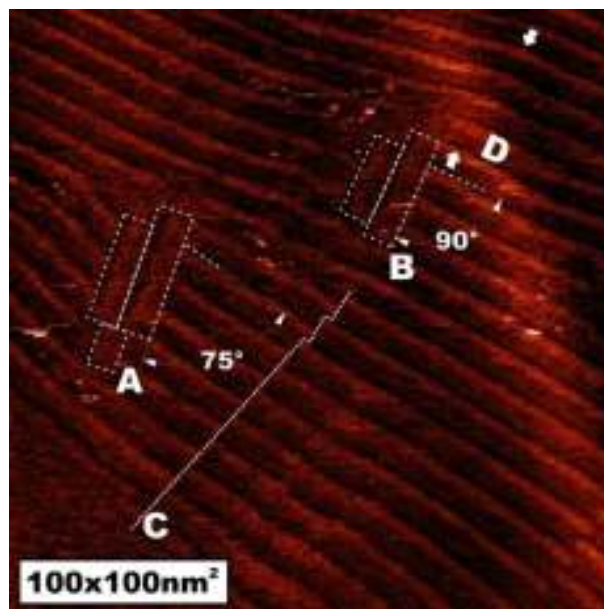


Рис. 3.3. Моношар C60 на поверхні графіту. Пунктирними замкненими лініями позначені розорієнтовані домени А та В. Пунктирною незамкненою лінією позначена домена стінка С. Літерою D позначено обірвану включену ламель У верхній правій частині зображення, стрілки вказують на вигнуті ламелі. Тунельні параметри: $U_t = 140$ мВ, $I_t = 30$ нА.

структуру моношару в цілому. На СТМ-зображенні на рис. 3.3 у області, на яку вказують стрілки в верхній частині праворуч, відбувається вигин (девіація) ламелей, спричинений присутністю дефекту – домена В.

Вигин ламелей спричинює порушення трансляційної симетрії пакування (наприклад, включення обірваної ламелі D). Факт спостереження девіації ламелей свідчить про те, що в області перегину, молекули зсунуті одна відносно одної, формуючи так зване косокутне пакування. Такий тип пакування також відповідає деякому метастабільному стану. Однак, його існування спричинено присутністю дефекту. Отже, істотно постає питання про існування косокутного пакування в моношарах вільних від дефектів. Такі пакування у роботі були виявлені у моношарах C48 та C60 (пункт 3.4.2).

Ще один тип дефекту на СТМ-зображенні – доменна стінка, або дислокація невідповідності (відмічена пунктирною лінією С на рис. 3.3). Еволюцію доменної стінки з часом буде описано нижче (пункт 3.5.1 та 3.5.2). Подібні дефекти пакування також спостерігались в моношарах C48 і C50.

3.4.2. Метастабільні фази в моношарах довгих n-алканів на графіті

Відомо, що кінцева структура будь-якого моношару є результатом балансу адгезійної і латеральної взаємодій і відповідає мінімуму енергії системи плівка-підкладка. Для стрижнеподібних молекул, зокрема для n-алканів, було теоретично показано, що глобальний мінімум енергії досягається у разі прямокутного пакування [21], тоді як косокутні структури відповідають метастабільним станам. Існування метастабільних станів було підтверджено експериментально на підкладках MoS₂, MoSe₂ [21], та реконструйованій поверхні Au(111) [23]. Однак, незважаючи на численні роботи, на графіті метастабільні пакування не спостерігались і деякими авторами розглядаються як «заборонені». Нижче на прикладах адсорбції C48, C50 і C60 експериментально продемонстровано, що косокутні пакування можливі.

Виявлено, що для C60 на графіті можливі три типи пакування молекул у ламелях (рис. 3.4, рис. 3.5)

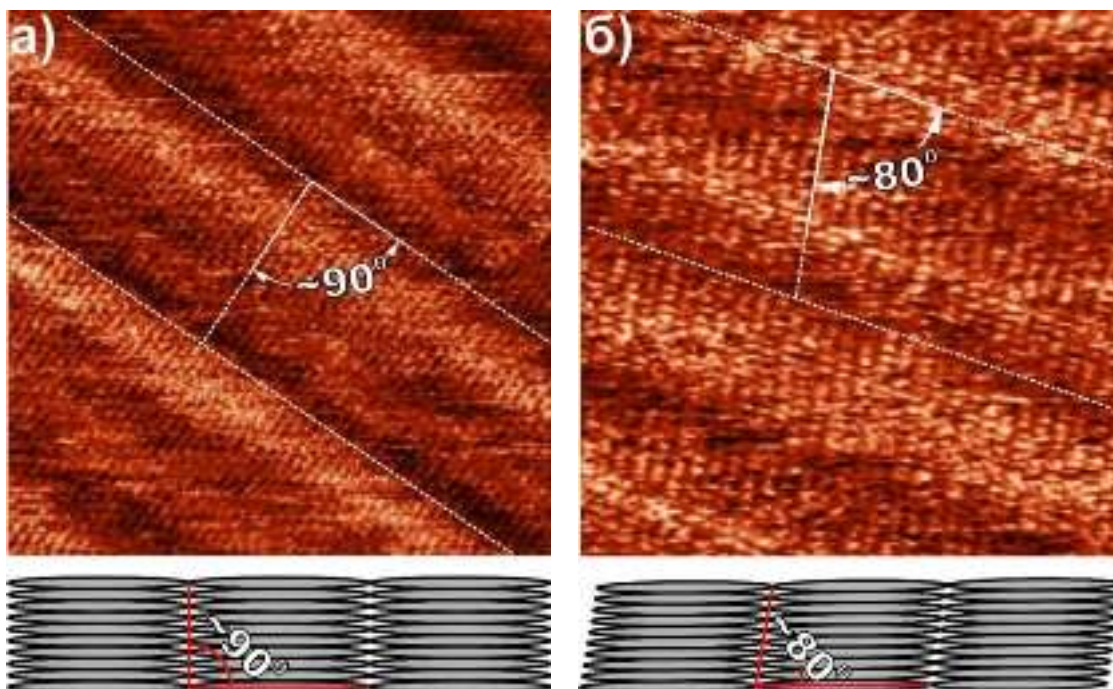


Рис. 3.4. СТМ-зображення моношару С60. (а) – прямокутне пакування ($\sim 90^\circ$) і (б) – косокутне пакування ($\sim 80^\circ$), а також відповідні схематичні моделі розташування молекул у ламелях. Тунельні параметри: $U_t = 140\text{мВ}$, $I_t = 30\text{нА}$.

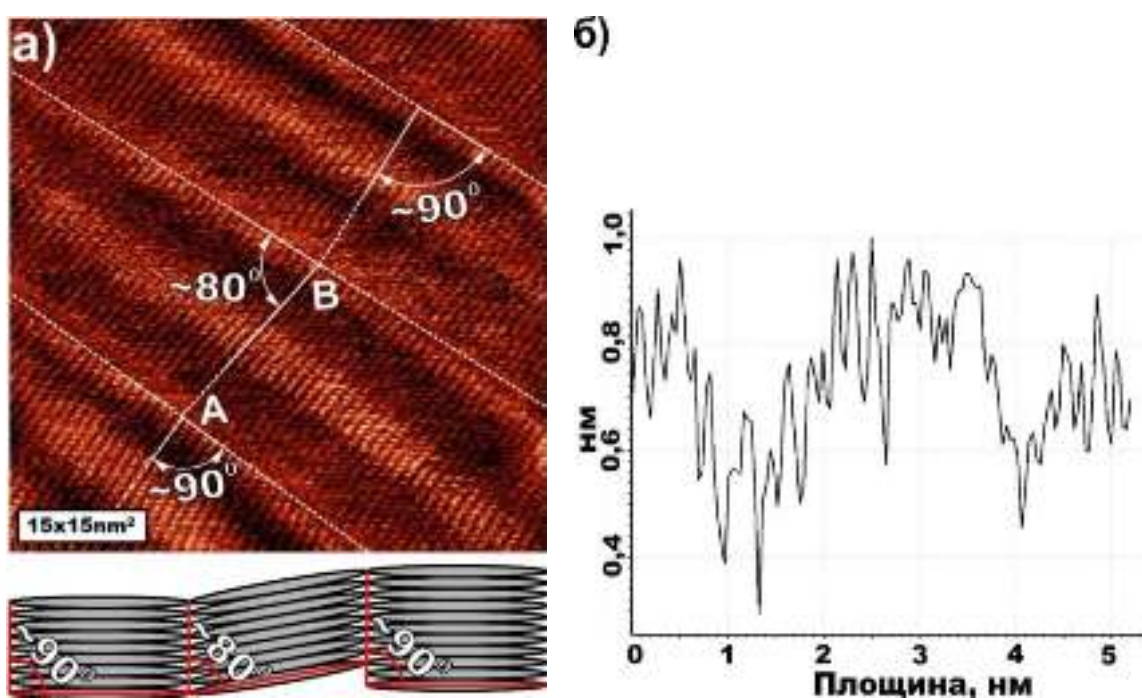


Рис. 3.5. (а) СТМ-зображення моношару С60 з чергуванням прямокутного та косокутного пакувань ($\sim 90^\circ$ та $\sim 80^\circ$) та відповідна схематична модель розташування молекул у ламелях. (б) – Z переріз вздовж прямої АВ, відміченої на зображенні (а). Тунельні параметри: $U_t = 140\text{мВ}$, $I_t = 30\text{нА}$.

Перший тип (рис. 3.4.а) – прямокутне пакування, яке відповідає моделі Грожека. В такому разі, кут нахилу молекул до борозенок складає $\sim 90^\circ$, а їх головні осі співпадають з напрямком $\langle 100 \rangle$ графіту.

Другий тип (рис. 3.4.б) – косокутне пакування. У разі такого пакування головні осі молекул нахилені до борозенок між ламелями під кутом $\sim 80^\circ$ (відхилення від напрямку $\langle 100 \rangle$ на $\sim 10^\circ$).

Третій тип (рис. 3.5) – чергування прямокутного та косокутного пакувань. У моношарах C60 з таким типом пакування осі молекул кожної другої ламелі відхиляються на $\sim 10^\circ$ від напрямку $\langle 100 \rangle$.

Отже, СТМ-зображення на рис. 3.4 та рис. 3.5 спростовують твердження про те, що пакування n-алканів на графіті завжди відповідає моделі Грожека[32]. Звертають на себе увагу дві особливості СТМ-зображень на рис. 3.4.б та рис. 3.5.а: 1) розмитість борозенок між ламелями (неможливість ідентифікації кінцевих CH_3 -груп молекул); 2) немонотонна зміна контрасту CH_2 -груп вздовж головних осей молекул. Такі ж самі особливості ми спостерігали для алканів C24 та C34. Однак, СТМ-зображення моношару C60 з інтрамолекулярним розділенням (рис. 3.6) дозволяє ідентифікувати периферійні фрагменти молекул. З одного боку, по ослабленому контрасту області між пунктирними лініями, з другого – по відсутності чіткого контрасту CH_2 - і CH_3 -груп. Ширина борозенок між ламелями складає $\delta \sim 0,77 \text{ нм}$ і добре узгоджується з проведеними у підрозділі 3.8 розрахунками. Спостережена розмитість борозенок пов'язана з поворотною конформацією периферійних фрагментів молекул під впливом латеральних сил стиску. Цією ж причиною зумовлена і немонотонність контрасту CH_2 -груп в молекулах. Латеральна напруженість моношару призводить до глобальних змін його структури, що і спостерігається в моношарах з чергуванням нахилу молекул у сусідніх ламелях.

Наостанок зазначимо, що для молекул C60 виявлено два типи співіснування молекул у сусідніх ламелях. Перший тип представлено на схематичній моделі на рис. 1.4.а. Зокрема цей тип співіснування характерний для моношарів на рис. 3.4. Другий тип представлено на схематичній моделі

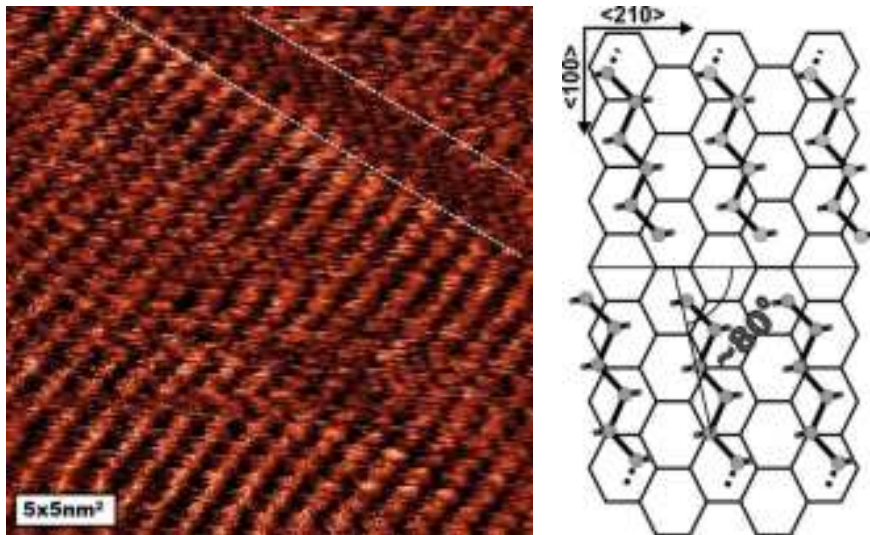


Рис. 3.6. Моношар C60 на поверхні графіту та відповідна схематична модель пакування молекул. Тунельні параметри $U_t = 200\text{mV}$, $I_t = 60\text{nA}$.

на рис. 1.4.б, зокрема цей тип співіснування характерний для моношару на рис. 3.5.

Метастабільні стани моношару з косокутним пакуванням молекул у ламелях також виявлені для молекул C48 (рис. 3.7).

На СТМ-зображеннях (рис. 3.7) моношарів C48, нанесених на поверхню графіту із розчину у тетрадекані, виявлено косокутне пакування з кутом нахилу $\sim 75^\circ$ (відхилення від напрямку $\langle 100 \rangle$ на $\sim 15^\circ$). У цих моношарах молекули в сусідніх ламелях розташовані одна навпроти одної (схема пакування

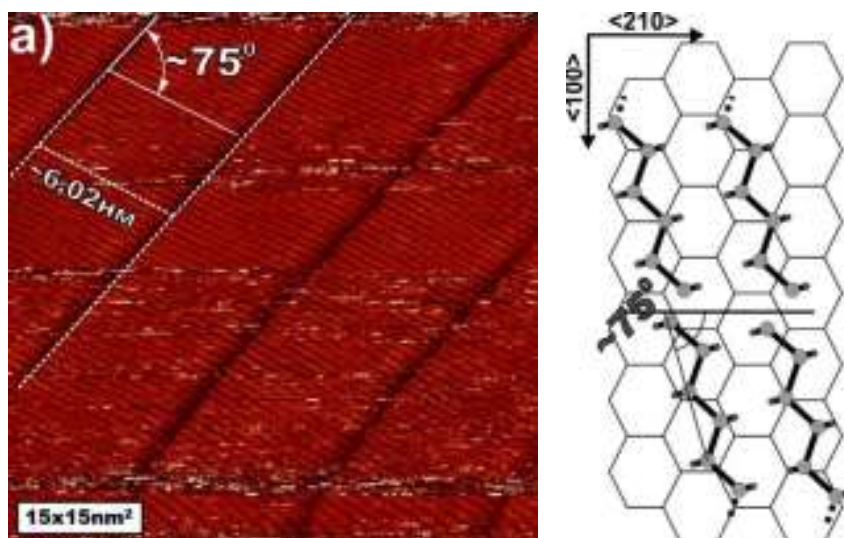


Рис. 3.7. Моношар C48, нанесений із розчину у n-тетрадекані та відповідна схематична модель пакування молекул. Тунельні параметри: $U_t = 500\text{mV}$, $I_t = 40\text{nA}$.

на рис. 1.4.а), а ширина борозенок між ламелями $\delta \sim 0,25 \text{ нм}$. На СТМ-зображеннях С48 вздовж напрямку швидкої розгортки спостерігаються горизонтальні смуги з підвищеною яскравістю (так звані «протяжки»). Такі протяжки зазвичай свідчать про присутність адсорбованих на вершині вістря забруднень у вигляді паразитної молекули або кластеру, які унеможливають досягнення інтрамолекулярного розділення. З цієї причини на зображенні на рис. 3.7 не розпізнаються окремі CH_2 -групи алкільних ланцюгів, водночас, кожену молекулу можна ідентифікувати. Рівномірний контраст молекул в ламелях свідчить про те, що молекули в моношарі адсорбовані в їх нормальному стані (без деформації вуглецевого скелету).

У моношарах, нанесених із фенілоктану були виявлені деякі відмінності (рис. 3.8):

1. Кут нахилу молекул до борозенок складає $\sim 80^\circ$ (проти $\sim 75^\circ$ на рис. 3.8). Це може бути спричинено або імовірнісним фактором при адсорбції, або зміною типу розчинника. Зазначимо, що в літературі відомі приклади, коли структура пакування радикально змінюється при зміні типу розчинника [128];
2. В сусідніх ламелях головні осі молекул не співпадають (схема пакування рис. 1.4.б). Це може бути пов'язано з оптимізацією міжмолекулярних відстаней в сусідніх ламелях;
3. Нерівномірність контрасту борозенок (розмитість борозенок). Це є свідченням різного конформаційного стану периферійних фрагментів молекул під впливом сил стиску моношару (підрозділ 3.8);
4. Стрибковий характер зміни контрасту CH_2 -груп вздовж головних осей. Як видно на рис. 3.8, СТМ-контраст стрибково спадає в місці, відміченому стрілкою, що можна пояснити поворотною конформацією в середній частині молекули (перегином).

У моношарах С50 (рис. 3.9), пакування яких в головному відповідає моделі Грожека, було виявлено аномальне підвищення яскравості окремих ламелей (відмічені стрілками). Зі зменшенням масштабу ділянки (рис. 3.9.б), яка виділена квадратом на рис. 3.9.а, виявляється, що підвищену яскравість має не одна, а

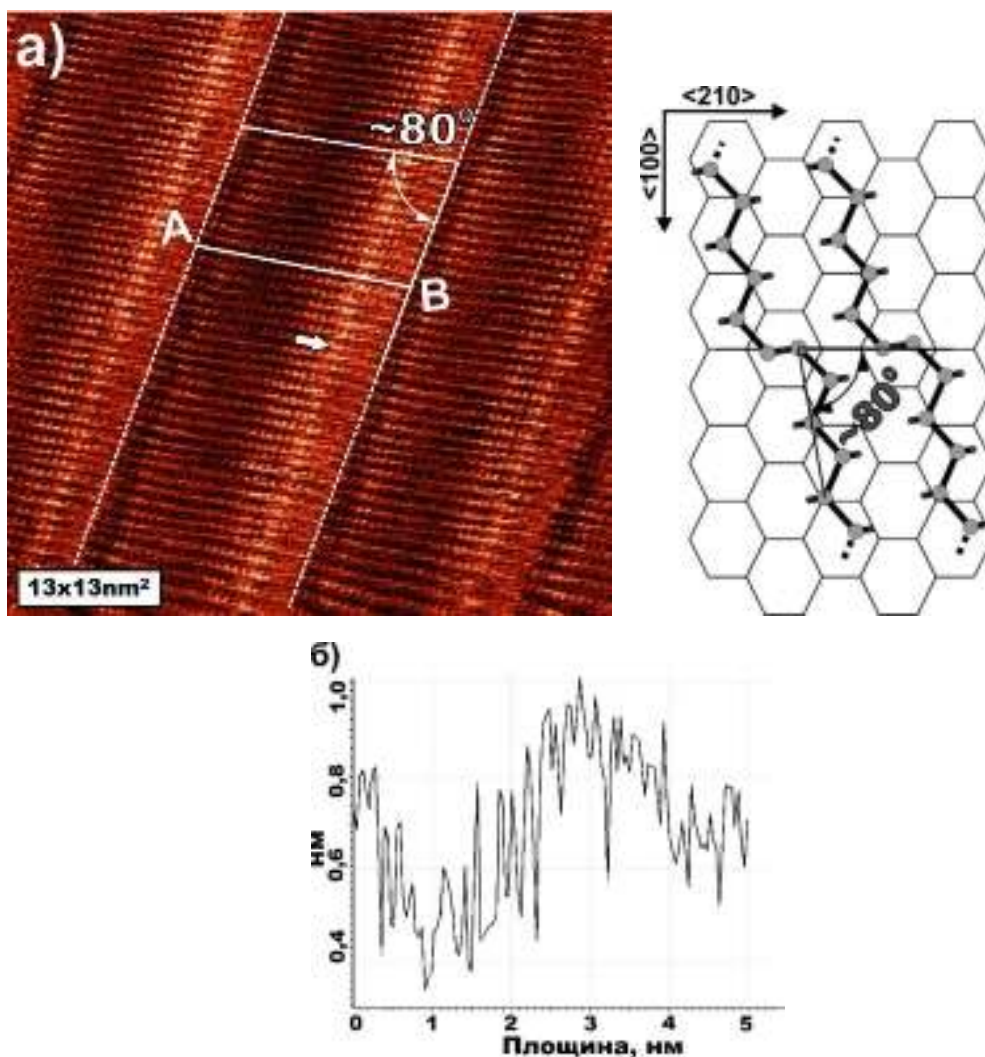


Рис. 3.8. (а) – моношар C48, нанесений із розчину у фенілоктані та відповідна схематична модель пакування молекул; б) – Z-переріз вздовж лінії АВ, виділеної на рис. (а). Стрілка вказує на місце перегину молекули (поворотної конформації), що відповідає максимуму Z-перерізу на рис. (б). Тунельні параметри: $U_t = 500\text{ мВ}$, $I_t = 30\text{ нА}$.

чотири ламелі. Це свідчить про зміну конформаційних станів молекул у ламелях під впливом сканування. Ламелі з підсиленням СТМ-контрастом з'являються в місцях релаксації поверхневого напруження у моношарі. Водночас такі місця релаксації можуть переміщуватись згідно з рептилоподібним механізмом («reptile-like motion»), що підтверджується динамікою СТМ-контрасту ламелей, яка спостерігається в моношарах C50.

Більш глобальні динамічні зміни в моношарах довголанцюжкових алканів описано нижче.

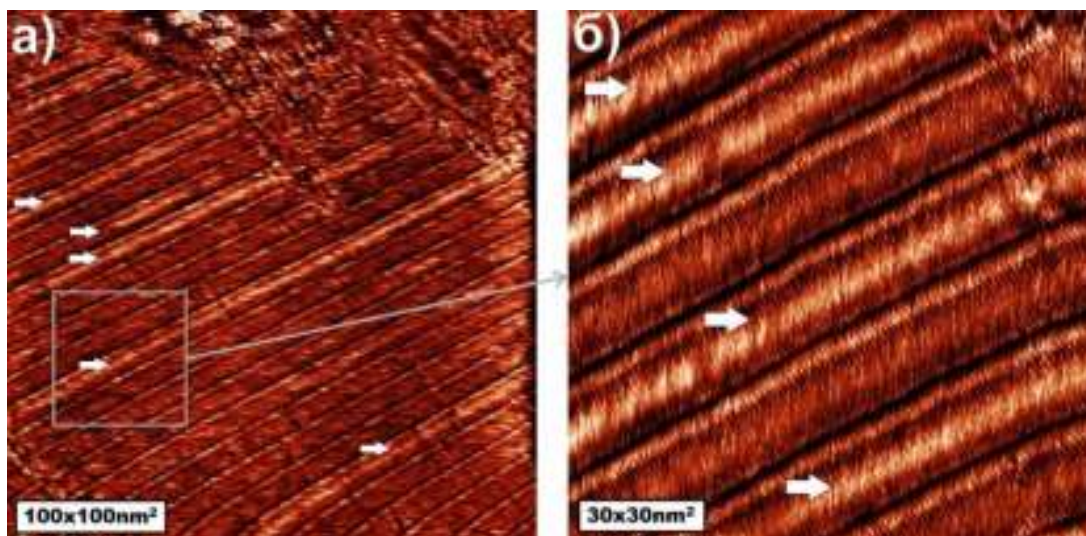


Рис. 3.9. (а) – моношар C50 на поверхні графіту. Стрілками відмічені ламелі з підвищеною яскравістю. (б) – збільшений фрагмент, виділений на (а). Чергування яскравих і темних ламелей не відповідає рис. (а). Тунельні параметри: $U_t = 200\text{mV}$, $I_t = 50\text{nA}$.

3.5. Динаміка у моношарах C50 та C60

Відомо, що безпосереднє спостереження кінетики процесів самовпорядкування в реальному часі обмежено швидкодією реєструючих приладів. У надтонких плівках ці процеси відбуваються у наносекундному діапазоні, тоді як швидкодія СТМ не перевищує десятків мілісекунд. З цієї причини в літературі практично відсутні дослідження кінетики у моношарових плівках. Незважаючи на це, у дисертаційній роботі на молекулярному рівні зареєстровано деякі динамічні процеси, які поглиблюють уявлення про кінетику самовпорядкування.

3.5.1. Динаміка доменних стінок в моношарах C50

На рис. 3.10 представлено крупномасштабне СТМ-зображення доменної ламелеподібної структури моношару C50 з двома дислокаціями невідповідності (відмічені пунктирними лініями). У цьому моношарі в межах кожної ламелі пакування молекул узгоджується з моделлю Грожека. Крім того багаторазове сканування окремих ділянок виявляє динаміку молекул у межах окремих

ламелей, яка призводить до змін СТМ-контрасту ламелей (пункт 3.4.1). Однак, ці зміни зумовлені конформаційною динамікою молекул, яка не призводить до перебудови моношару і не супроводжується масопереносом.

Довготривалі спостереження виділеної квадратом ділянки на рис. 3.10 виявили радикальні зміни у структурі моношару. На рис. 3.11 представлена серія послідовних СТМ-зображень цієї ділянки. Всі зображення були отримані з однаковими параметрами тунелювання, за винятком того, що підчас отримання зображення на рис. 3.11.б напрямок сканування був змінений на 90° . Зміна напрямку сканування призвела до зникнення доменної стінки з формуванням ідеально упакованого бездефектного моношару (рис. 3.11.в). В свою чергу зникнення доменної стінки можна пояснити тим, що в домені, обмеженому пунктирними лініями на рис. 3.10 всі молекули перемістилися на відстань $\sim 3\text{ нм}$.

Така глобальна перебудова моношару, що супроводжується переміщенням (по оцінкам) близько двох сотень молекул у домені, дозволяє передбачити специфічний низькобар'єрний механізм масотранспорту, який не може включати стадію десорбції молекул. Дійсно, з врахуванням того, що середня енергія адсорбції/десорбції окремої CH_2 -групи на графіті становить $\sim 0,05\text{ eV}$, тобто, енергія десорбції молекули C_{50} наближається до $\sim 2,5\text{ eV}$. Отже, енергія десорбції домену з подальшим переміщенням молекул повинна сягати $\sim 500\text{ eV}$, що потребує потужного джерела енергії. Глобальна перебудова моношару реалізується шляхом переміщення молекул по майже безбар'єрному «рептилеподібному» механізму («reptile-like motion»). Цей процес стартує з однієї окремої молекули і може бути як мимовільним, так і стимульованим впливом вістря. Отже, в кінці перебудови плівка досягає абсолютного мінімуму енергії (стабільний стан), тоді як домена структура на рис. 3.10 являє собою метастабільну структуру. Повернення до сканування ділянки на рис 3.10 виявляє вільну від доменних стінок ламелеподібну структуру (тут не приведена).

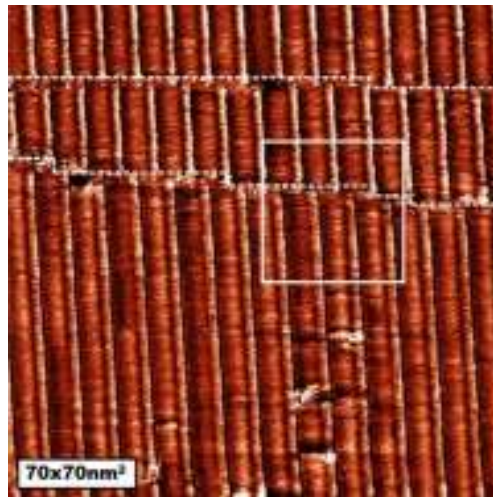


Рис. 3.10. Крупномасштабне СТМ-зображення ламелеподібної структури моношару C50. Пунктирними лініями відмічені дислокації невідповідності. Квадратом виділена ділянка, послідовні СТМ-зображення якої представлені на рис. 3.11. Тунельні параметри: $U_t = 200\text{ мВ}$, $I_t = 50\text{ нА}$.

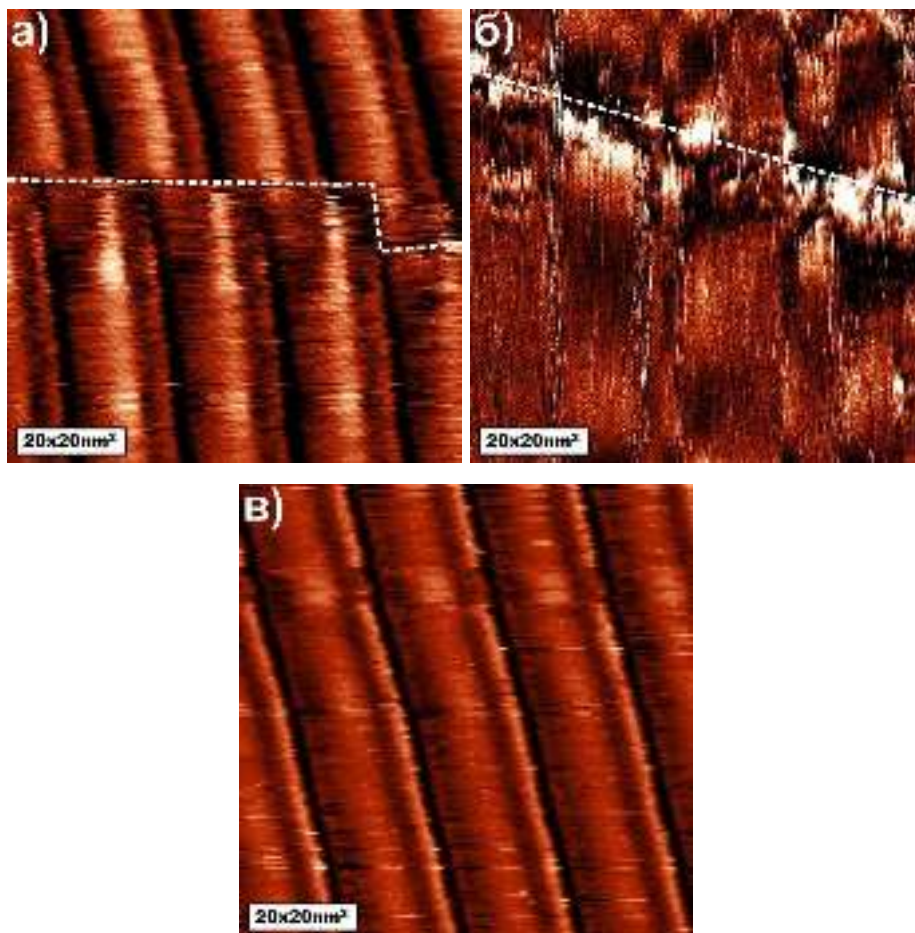


Рис. 3.11. Серія послідовних СТМ-зображень, виділеної на рис. 3.11 ділянки моношару C50. Пунктиром відмічена доменна стінка. (а) – перше зображення серії; (б) – друге зображення серії. (в) – останнє зображення серії. Тунельні параметри: $U_t = 200\text{ мВ}$, $I_t = 50\text{ нА}$.

3.5.2. Глобальна перебудова моношарів C60

Повернемось до моношарів C60 (рис. 3.3), які обговорювались в пункті 3.4.1. Оскільки моношар містить в собі метастабільні домени, то за певних умов можна очікувати його перебудову до стабільного стану. На послідовних СТМ-зображеннях на рис. 3.12 показані стадії такої перебудови з відповідними схематичними моделями пакування.

В початковому стані (рис. 3.12.а) у моношарі спостерігається три дефекти пакування у вигляді двох аномально орієнтованих доменів А та В, а також дислокації невідповідності С. Домени А, В та дислокація С схематично представлені на відповідній моделі (рис. 3.12.а).

На наступному зображенні (рис. 3.12.б) видно, що домени А та В змінюють свою площу. Це означає, що кількість молекул в доменах змінюється за рахунок

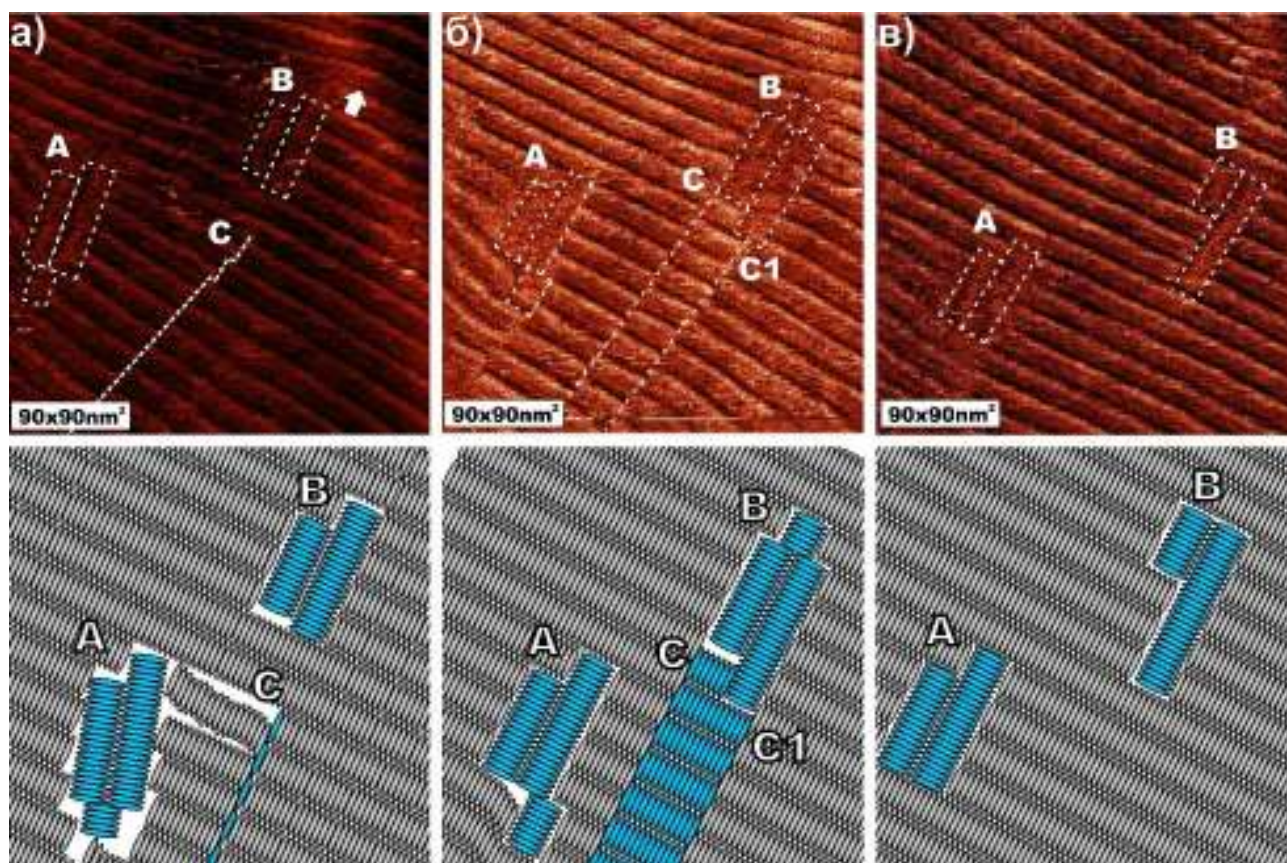


Рис. 3.12. Серія послідовних СТМ-зображень ділянки моношару C60. А та В метастабільні домени, С – дислокація невідповідності. Стрілка вказує на місця вигину ламелей. Під СТМ-зображеннями приведені відповідні схематичні моделі пакування. Тунельні параметри: $U_t = 140\text{мВ}$, $I_t = 30\text{нА}$. Інтервали між СТМ-зображеннями $\sim 5\text{хв}$.

того, що частина молекул з «омиваючого» моношару приймають орієнтацію, яка співпадає з молекулами в домені (у разі збільшення площі). У разі зменшення відбувається зворотний процес – частина молекул домену переорієнтовуються, збільшуючи площу омиваючого моношару. Внаслідок цього обмінного процесу форма доменів змінюється.

Звертає на себе увагу, що домен А ще й змінює орієнтацію. Так, на рис. 3.12.а кут між ламелями домену А і ламелями решти моношару складає $\sim 75^\circ$, тоді як, на рис. 3.12.б-в ламелі доменів приймають орієнтацію перпендикулярну. Рушійною силою цього процесу є принцип мінімуму енергії пакування або максимуму його щільності. Так, у випадку орієнтації домену А на рис. 3.12.а неминуче існують непокриті молекулами ділянки підкладки (двовимірні порожнини або пори, білі поля на моделях), які не дозволяють досягти максимуму щільності пакування. Такі ділянки не є вакансіями, оскільки їх латеральний розмір менше розміру адсорбованої молекули. Незважаючи на те, що на рис. 3.12.в максимум щільності пакування досягнуто (пустоти відсутні), моношар в цілому все ще не відповідає стабільному стану, оскільки молекули в доменах А та В адсорбовані не за моделлю Грожека.

Еволюція моношару C₆₀ відбувається у напрямку «зняття» поверхневих напружень (релаксації). Про це свідчить і процес спрямлення ламелей. Так, на рис. 3.12.а ламелі в правому верхньому куту вигнуті, тоді як на рис. 3.12.в вони спрямляються. В результаті релаксації поверхневих напружень відбувається глобальна перебудова, в яку залучається велика кількість молекул. Свідченням цієї перебудови є поява дислокації C1 на рис. 3.12.б, а потім зникнення обох дислокацій C і C1 на рис. 3.12.в.

При продовженні сканування моношар досягає стабільного стану. На рис. 3.13 всі метастабільні дефекти (домени та дислокації) відсутні. Відслідкувати в деталях кінетику внутрішньої перебудови острівців А і В не виявилось можливим. Однак можна припускати, що цей процес стартує з десорбції групи молекул, внаслідок чого утворюється вільний простір для переорієнтації решти молекул.



Рис. 3.13. СТМ-зображення бездефектної ділянки моношару C60, представленої на серії зображень рис. 3.12. Тунельні параметри: $U_t=140\text{ мВ}$, $I_t=30\text{ нА}$.

3.6. Адсорбція C16

Згідно огляду літератури вважається, що за кімнатної температури ($t \sim 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$) на поверхні графіту алкани з $n \geq 17$ утворюють тверді впорядковані смектичні ламелеподібні моношари [15], тоді як у разі $n < 17$ впорядкування не відбувається. В останні роки повідомлялося про формування впорядкованих моношарів C12–C16 [8, 16] у кімнатних умовах. Однак, умови нанесення цих моношарів спричинюють незначне зниження температури інтерфейсу, що є критичним для впорядкування. Отже, розбіжність у опублікованих даних може бути пояснена нееквівалентністю умов нанесення. У підрозділі 3.6 розглянуто питання впорядкування C16 на графіті за кімнатної температури.

СТМ-зображення моношарів C16 (рис. 3.14.а) виявляють ламелеподібну структуру, у якій ширина ламелей близька до довжини молекул C16 ($\sim 1,9\text{ нм}$). Отримати інтрамолекулярне розділення моношару не виявляється можливим незважаючи на різні умови сканування. СТМ-зображення малого масштабу (рис. 3.14.б) виявляють суперпозицію гексагональної структури решітки графіту та борозенок між ламелями (темні смуги), які є єдиним свідомством присутності моношару. Отже, алкільні ланцюги молекул C16, за винятком кінцевих CH_3 -груп, є тунельно прозорими.

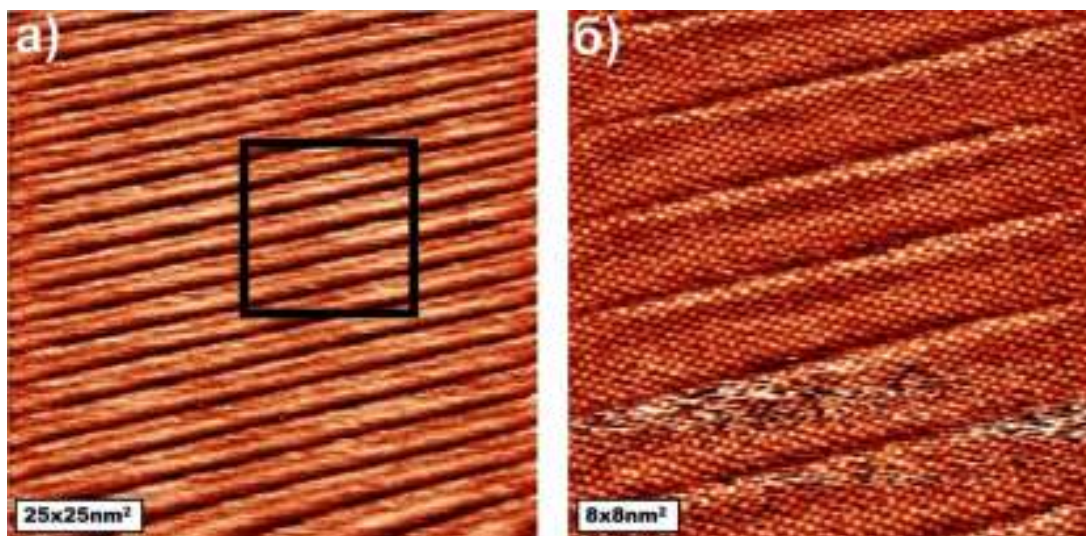


Рис. 3.14. (а) – СТМ-зображення моношару С16 на графіті. (б) – СТМ-зображення ділянки, виділеної прямокутником на рис. (а). Тунельні параметри: $U_t=200\text{мВ}$, $I_t=50\text{нА}$.

Загалом, для *n*-алканів різних довжин, режим тунельної прозорості може бути досягнутим при певних величинах струмів I_t та напруг U_t , які не є абсолютними і залежать від форми вістря. Однак у моношарах С16 режим тунельної прозорості встановлюється при будь-яких неруйнівних параметрах тунелювання.

Така тунельна прозорість моношару С16 спричинена підвищеною рухливістю молекул вздовж адсорбційних борозенок внаслідок їх теплових коливань. Водночас молекули С16 здійснюють ці коливання у межах ламелей. Саме тому, такий стан моношару можна інтерпретувати як рідкокристалічний. Цей стан також спостерігався для С12-С15 [8] та С17 [15] і є передфазою плавлення моношару.

Коротко зупинимося на особливостях СТМ-контрасту атомної структури підкладки. Нагадаємо, що в монокристалах графіту сусідні шари взаємно зсунуті так, що половина атомів вуглецю першого шару розташовується над атомами вуглецю другого шару, тоді як решта атомів – над центрами гексагонів елементарних комірок другого шару. Отже, поверхня графіту представлена двома типами атомів (умовно α - і β -атоми). Відомо, що амплітуди модуляції α - і β -атомів суттєво відрізняються, тому формування СТМ-контрасту поверхні

відбувається за рахунок атомів тільки одного типу [35]. Тобто на СТМ-зображеннях проявляються або α - або β -атоми поверхні. Внаслідок цього постійна ґратки структури, що спостерігається на СТМ-зображеннях, становить $\sqrt{3}a$, де $a \sim 0,142\text{нм}$. На СТМ-зображеннях тунельно прозорих моношарів С16 (рис. 3.15) у разі зміни параметрів сканування α -атоми гексагональної структури графіту на рис. 3.15.а змінюються на β -атоми на рис. 3.15.б.

Експерименти показують, що незначне збільшення температури спричинює зникнення ознак впорядкування (наявність борозенок між ламелями) – моношар розупорядковується. Це свідчить про те, що смектичний рідкокристалічний моношар С16 знаходиться поблизу структурного фазового переходу порядок-хаос. Для з'ясування особливостей такого фазового переходу проведені більш детальні дослідження стабільності моношарів С16 в залежності від умов тунелювання та температури.

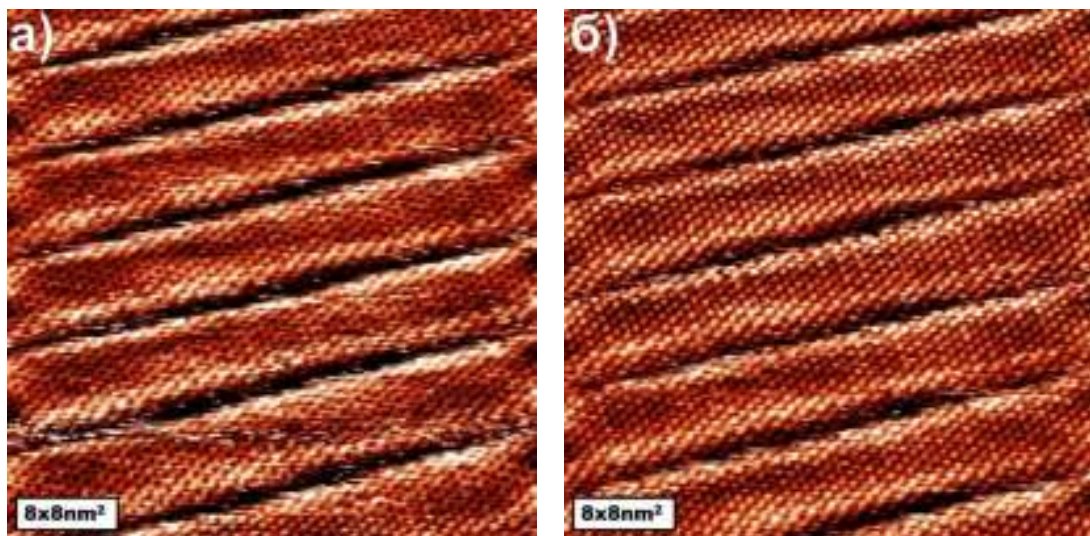


Рис. 3.15. Моношар С16 на поверхні графіту. На рис. (а) розрізняються α -атоми графіту. Тунельні параметри: $U_t=200\text{мВ}$ $I_t=150\text{нА}$. Зі зміною тунельних параметрів на рис. (б) розрізняються β -атоми графіту. Тунельні параметри: $U_t=200\text{мВ}$ $I_t=100\text{нА}$.

Вплив напруги

Вплив напруги на тунельному зазорі на стабільність представлено на серії СТМ- зображень однієї і тієї ж ділянки (рис. 3.16) моношару С16. На рис.3.16.а-д

напруга на тунельному зазорі U_t поступово зменшувалась від 250мВ до 100мВ . Рис. 3.16.є записаний з початковими параметрами сканування. Значення струму залишалося постійним та дорівнювало $I_t=100\text{нА}$. Серія зображень на рис.3.16 виявляє зменшення чіткості борозенок при зменшенні напруги. Так, на рис. 3.16.а, спостерігаються чіткі темні борозенки між ламелями. У разі зменшення напруги, Z-модуляція борозенок різко збільшується (від темного до яскравого рис. 3.16.б-д), водночас, в окремих місцях ширина борозенок збільшується. Такі аномалії СТМ-контрасту борозенок можна пояснити слабким зв'язком кінцевих метильних груп з підкладкою. У разі зменшення напруги вістря наближується до плівки, в результаті чого, фрагменти молекул у зоні тунелювання попадають в область більш неоднорідного електричного поля, що спричинює їх поляризацію. Оскільки периферійні фрагменти молекул слабкіше зв'язані з підкладкою, у порівнянні з внутрішніми CH_2 -групами, то поле вістря спричинює конформацію кінців молекул, яке супроводжується появою на СТМ-зображеннях підвищеної Z-модуляції кінцевих груп. Повернення до початкових параметрів тунелювання (рис. 3.16.є) відтворює початкову ламелеподібну структуру (рис. 3.16.а). Це свідчить про те, що зменшення напруги не спричинює розупорядкування моношару, а лише локальні конформації кінцевих груп.

Вплив температури

Вище зазначалося, що температура розупорядкування (впорядкування) моношарів n-алканів на графіті співпадає з температурою плавлення їх об'ємних кристалів з точністю $\pm 4^\circ\text{C}$ [129]. Для n-гексадекану C_{16} ця температура становить $\sim 19^\circ\text{C}$. На рис. 3.17. представлено ламелеподібну структуру моношару C_{16} , нанесеного за температури $t = 19 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Ширина ламелей складає $\sim 1,8\text{нм}$ та менша за довжину молекули. Борозенки між ламелями є розмитими, що є наслідком підвищеної рухливості молекул у адсорбційних борозенках. У межах ламелей розпізнається стрижневидна форма окремих молекул, які нахилені до борозенок між ламелями на $\sim 75^\circ$ (косокутне пакування). Розташування молекул у ламелях відповідає схематичній моделі на рис. 1.4.б.

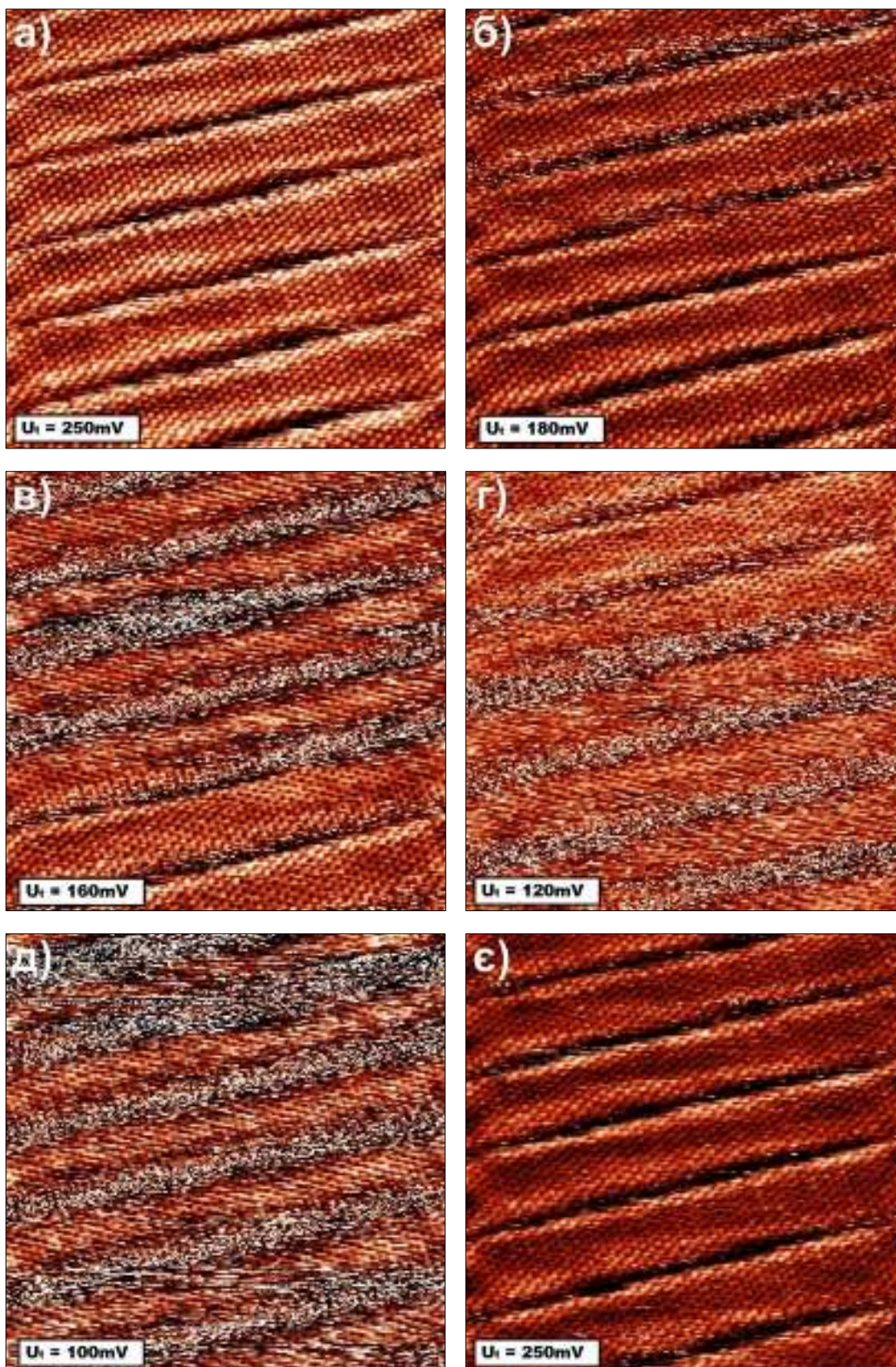


Рис. 3.16. Зміна контрасту борозенок між ламелями у моношарах C16 в залежності від напруги, прикладеної до тунельного зазору.

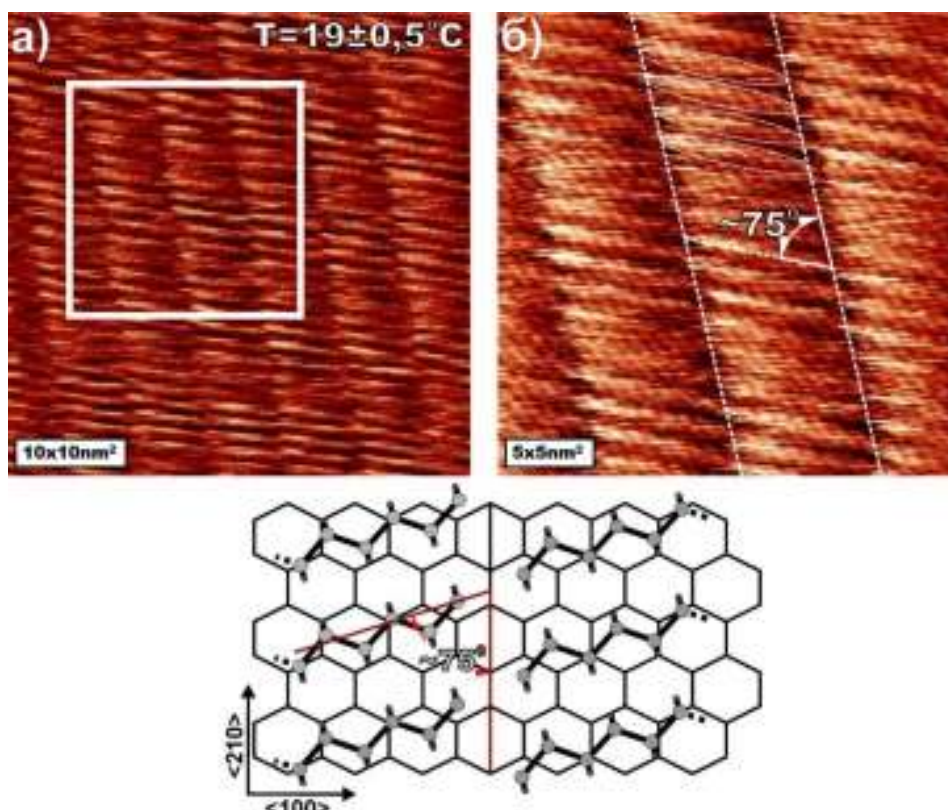


Рис. 3.17. (а) – моношар С16 на поверхні графіту. Температура інтерфейсу $t=19\pm0,5^{\circ}\text{C}$. Вдзовж ламелей спостерігається додаткова періодична структура – чотири молекули підвищеної яскравості чергуються з трьома молекулами зі зниженою яскравістю. (б) – зображення ділянки, виділеної на рис (а) квадратом. Пунктирними лініями виділено борозенки між ламелями, Пунктирними еліпсами відмічені контури молекул. Тунельні параметри: $U_t=300\text{мВ}$, $I_t=30\text{нА}$.

За даними літератури, косокутне пакування спостерігається тільки для коротколанцюжкових молекул з непарною кількістю атомів карбону (нецентросиметричні молекули). Однак, принциповою відмінністю пакування нецентросиметричних алканів є те, що кут нахилу молекул у ламелях становить $\sim 60^{\circ}$ (проти $\sim 75^{\circ}$ для С16). Косокутне пакування нецентросиметричних алканів спричинене взаємним зсувом молекул на одну постійну ґратки графіту, вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ поверхні і не протирічить моделі Грожека. У разі С16, взаємний зсув молекул не відбувається, а їх головні осі утворюють кут $\sim 15^{\circ}$ з напрямком $\langle 100 \rangle$. Отже, адсорбція алкільних ланцюгів молекул С16 не відповідає моделі Грожека і являє собою адсорбційну аномалію.

Відхилення головних осей молекул C16 від напрямку $\langle 100 \rangle$ (поворот молекул відносно їх центру) призводить до зменшення відстані між алкільними ланцюгами сусідніх молекул і, в наслідок цього, до стиску моношару вздовж напрямку ламелей. Отже, моношар C16 є несумірним з підкладкою. Несумірність моношару C16 призводить до появи кінків, що підтверджується наявністю модуляції СТМ-контрасту молекул вздовж ламелей. На рис. 3.17 видно, що яскравість молекул у межах однієї ламелі періодично змінюється приблизно з періодом $\sim 1,5 \text{ нм}$.

З ростом температури, від 19°C до 20°C (рис. 3.17, рис. 3.18.а), на фоні внутрішньої структури моношару починають проявлятися ознаки атомної структури графіту (регулярно розташовані світлі плями).

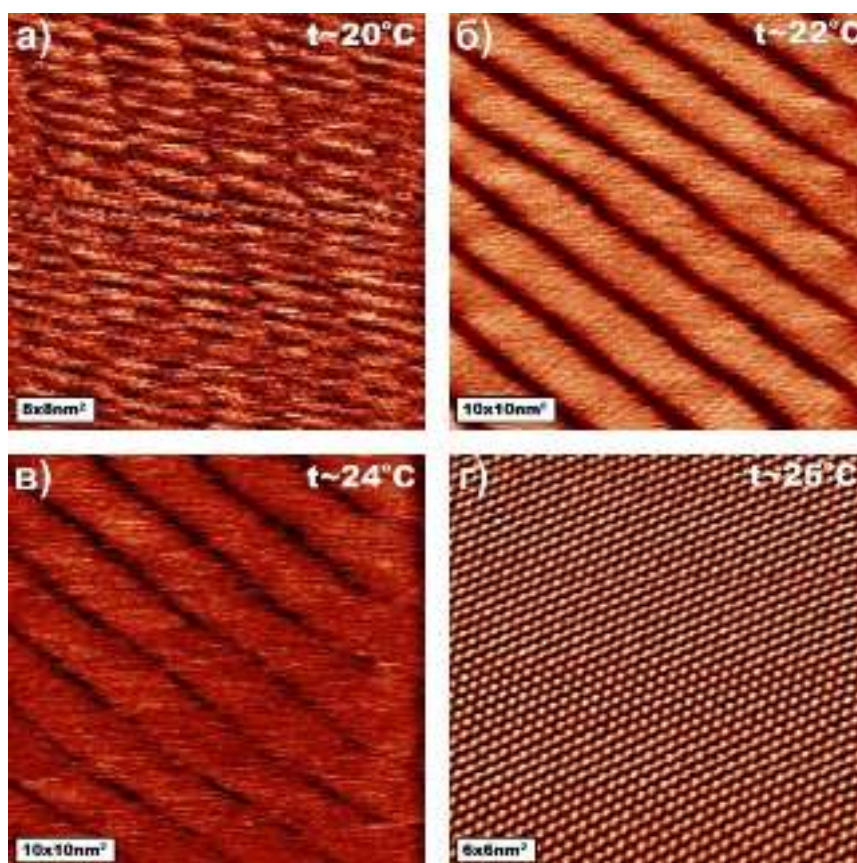


Рис. 3.18. Серія послідовних СТМ-зображень ділянки моношару C16. (а) – $t \sim 20^\circ\text{C}$. Одночасно з молекулярним розділенням спостерігається ознаки структури підкладки (регулярно розташовані світлі плями). (б) – $t \sim 22^\circ\text{C}$ Темні борозенки – ознаки присутності моношару. Молекули втрачають свою індивідуальність. (в) – $t \sim 24^\circ\text{C}$. Початкова стадія плавлення моношару. Борозенки між ламелями зникають (праворуч). (г) – $t \sim 25^\circ\text{C}$. Розупорядкований моношар.

Подальше підвищення температури (до $t \sim 22^\circ\text{C}$) спричинює те, що молекули на СТМ-зображеннях (рис. 3.18.б) втрачають свою індивідуальність, однак, борозенки між ламелями чітко відтворюються, що свідчить про цілісність моношару. За $t \sim 24^\circ\text{C}$ спостерігається початкова стадія плавлення моношару. На СТМ-зображенні на рис.3.18.в борозенки між ламелями зникають, що є ознакою розупорядкування плівки. У разі повного розупорядкування ($t \sim 25^\circ\text{C}$) СТМ-зображення (рис. 3.18.г) виявляє атомну структуру підкладки.

Адсорбція C16 на розорієнтованих атомно-гладеньких площинах графіту

Монокристали графіту мають шарувату структуру, у якій атоми карбону розташовані у паралельних площинах (базисних площинах). У разі ідеальних кристалів, площини мають однакову орієнтацію (трансляційну симетрію) [35], тоді як у реальних кристалах площини можуть мати дефекти пакування у вигляді розорієнтованих площин. Такого роду дефекти спричинюють появу на СТМ-зображеннях (рис. 3.19) довгоперіодичних гексагональних надструктур – муарів. Муари можуть бути змодельовані двома розорієнтованими гексагональними решітками (рис. 3.19.б) [130]. Період муару D визначається відношенням:

$$D = d / [2 \sin(\theta/2)] \quad (3.1)$$

де d – період атомної решітки графіту, θ – кут розорієнтації атомних площин.

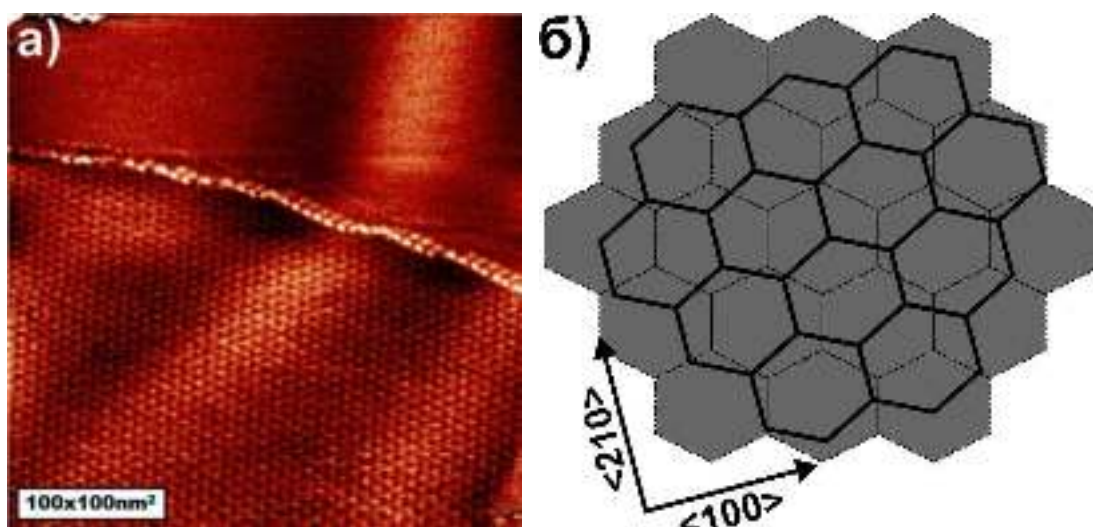


Рис. 3.19. (а) – СТМ-зображення муарової картини на поверхні графіту. (б) – схема розорієнтації першого та другого шару кристалу ВОПГ. Сірим кольором позначено другий шар графіту.

Він може бути довільним, оскільки кут розорієнтації може приймати будь-які значення. Статистика СТМ-досліджень показує, що площа розорієнтованих областей становить $\sim 1\text{-}2\%$ від загальної площі сколу кристалу графіту [130].

Вважається, що другий шар із-за слабкої Ван дер Ваальсової взаємодії з поверхневим шаром не впливає на адсорбційні властивості поверхні. Однак на розорієнтованих площинах атомне оточення α - та β - атомів зі сторони другого шару змінюється і, можна очікувати, що адсорбційні властивості поверхні будуть відрізнятися від таких, на бездефектному кристалі.

У представлений роботі вперше отримані впорядковані моношари С16 на розорієнтованій поверхні графіту (рис. 3.20).

Крупномасштабне СТМ-зображення на рис. 3.20.а виявляє гексагональну структуру муару, період якої D становить $\sim 9,79\text{ нм}$. За допомогою формули (3.1)

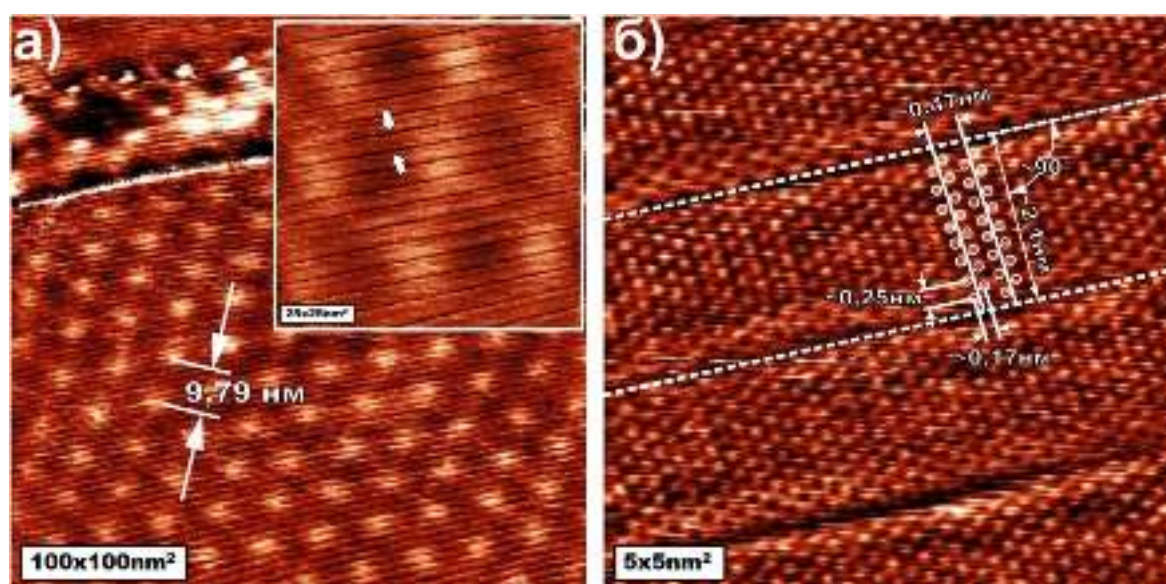


Рис. 3.20. (а) – СТМ-зображення моношару С16 на розорієнтованій (муаровій) поверхні графіту. Проявляється муарова структура поверхні графіту. Вставка на рис – на фоні муарової картини проявляються ознаки ламелеподібної структури моношару. Стрілки на вставці вказують на ламель моношару (б) – СТМ-зображення $5 \times 5\text{ нм}^2$ – суперпозиція інтрамолекулярної структури моношару С16 та решітки графіту. Пунктирними лініями виділені борозенки між ламелями. Колами позначені CH_2 -групи молекули (і кінцеві CH_3), які підсилюють контраст атомів графіту. Тунельні параметри: $U_t = 250\text{ мВ}$ $I_t = 50\text{ нА}$.

можна визначити кут розорієнтації атомних площин підкладки ($\theta \sim 1,5^\circ$). СТМ-зображення меншого масштабу (вставка на рис. 3.20.а) виявляє регулярне розташування паралельних смуг на фоні муарової структури. Ширина цих смуг становить $\sim 2,0 \text{ нм}$ і близька до довжини молекули C16 ($\sim 2,1 \text{ нм}$). Це дозволяє припустити, що спостережені смуги відповідають ламелям C16. Дійсно, подальше зменшення масштабу сканування (рис. 3.20.б) виявляє ламелеподібну структуру з інтрамолекулярним розділенням. Поперек ламелей спостерігаються ряди яскравих плям. Відстань між ними у межах одного ряду, становить $\sim 0,25 \text{ нм}$. Ці плями відповідають положенням атомів решітки графіту. Звертає на себе увагу, що ряди групуються у пари (пари розділені більш темними борозенками). Наявність парування свідчить про присутність молекули C16, яка своїм скелетом покриває два ряди атомів графіту.

Збільшена яскравість окремих атомів решітки графіту, спричинена підсиленням тунелюванням, за рахунок присутності CH_2 -груп алкільних ланцюгів молекул. Саме тому, плями підвищеної яскравості утворюють зигзагоподібні структури. Зауважимо, що з першого погляду складається враження, що світлі плями відповідають зигзагоподібній структурі алкільного скелетону. Однак виміряний на СТМ-зображенні кут зигзагу дорівнює $\sim 60^\circ$, проти $\sim 109^\circ$ у алкільному ланцюзі. Тому, зигзагоподібна структура, відповідає атомам графіту. На основі такої модуляції яскравості атомів графіту підкладки, можна зробити висновок, що площини скелетонів молекул паралельні площині підкладки.

3.7. Адсорбція бінарних сумішей n-алканів кратної довжини

Фізичні властивості та структури моношарів залежать від присутності тієї чи іншої домішки (компоненти) у розчині, яка може радикально впливати на процес самоорганізації. Мультикомпонентні гетероструктурні плівки мають багатший спектр властивостей у порівнянні з однокомпонентними і тому, їхнє вивчення є важливим як з фундаментальної так і з прикладної точок зору. Однак, існують лише поодинокі роботи, присвячені мультикомпонентним моношарам. Нижче, наведені результати СТМ-досліджень двокомпонентних моношарів

n-алканів, зокрема C16/C34, C24/C48, C25/C50 та C24/C50. Основну увагу зосереджено на дослідженнях адсорбційних пар кратної довжини з метою отримання несегрегованих структур.

3.7.1. Адсорбція суміші C16/C34

У разі адсорбції сумішей n-алканів переважною є адсорбція довших молекул [39, 40]. Експерименти з сумішшю C16/C34 показали, що за температури нанесення $t \geq 30^\circ\text{C}$ спостерігається переважна адсорбція молекул C34 (рис. 3.21). Ознак адсорбції молекул C16 при цих температурах не виявляється. Переважна адсорбція C34 із суміші C16/C34 пояснюється тим, що коротші молекули C16 за будь-якої температури вищої ніж $\sim 19^\circ\text{C}$ (температура плавлення об'ємного кристалу) мають на графіті підвищену рухливість. Однак навіть молекули з високою рухливістю можуть бути адсорбовані, якщо адсорбція відбувається в умовах просторового обмеження (адсорбція у пори або поблизу дефектів). Слід зауважити, якщо такий випадок і реалізується, то реєстрація самого факту адсорбції можлива лише, коли час життя молекули у адсорбованому стані перевищує швидкодію методу реєстрації. Можна очікувати, що зменшення температури може призвести до збільшення часу життя молекули в умовах просторового обмеження і сформована структура може бути візуалізована у СТМ.

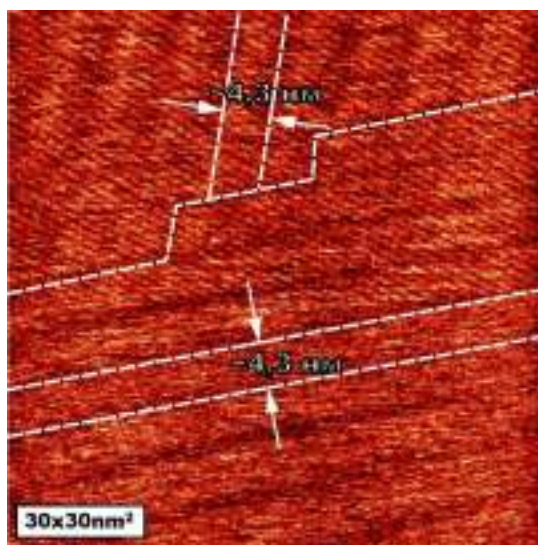


Рис. 3.21. Моношар C16/C34 на поверхні графіту. Температура нанесення $\sim 30 \pm 1^\circ\text{C}$. Тунельні параметри: $U_t = 250\text{ мВ}$, $I_t = 50\text{ нА}$.

За кімнатної температури із суміші C16/C34 (C16:C34=50:50) реалізується співадсорбція молекул C16 та C34. СТМ-зображення моношару C16/C34 (рис. 3.22.а) виявляє ламелеподібну структуру. Ширина ламелей становить $\sim 4,2\text{ нм}$ та близька до довжини молекули C34. Пакування молекул у ламелях відповідає моделі Грожека. Головні осі молекул направлені вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ поверхні графіту та перпендикулярні до борозенок між ламелями. Характерною особливістю моношарів C16/C34 є наявність точкових дефектів у ламелях (стрілка на рис. 3.22.а, рис. 3.22.б). Ці дефекти розташовані переважно посередині ламелей, тому можна вважати, що ці дефекти зумовлені вбудовуванням пар молекул C16 у ламелі C34, як на схемі на рис. 3.22.б. Темні плями відповідають проміжку між периферійними CH_3 -групами сусідніх молекул C16. Деякі з цих плям зсунуті відносно середини ламелей і мають розмиті контури, що може бути пояснено зсувом молекул у процесі сканування.

Ще однією характерною особливістю моношарів C16/C34 є специфічна форма борозенок.

На відміну від однокомпонентних моношарів де борозенки мають вигляд майже ідеальних прямолінійних смуг, у разі C16/C34 борозенки мають «рвані»

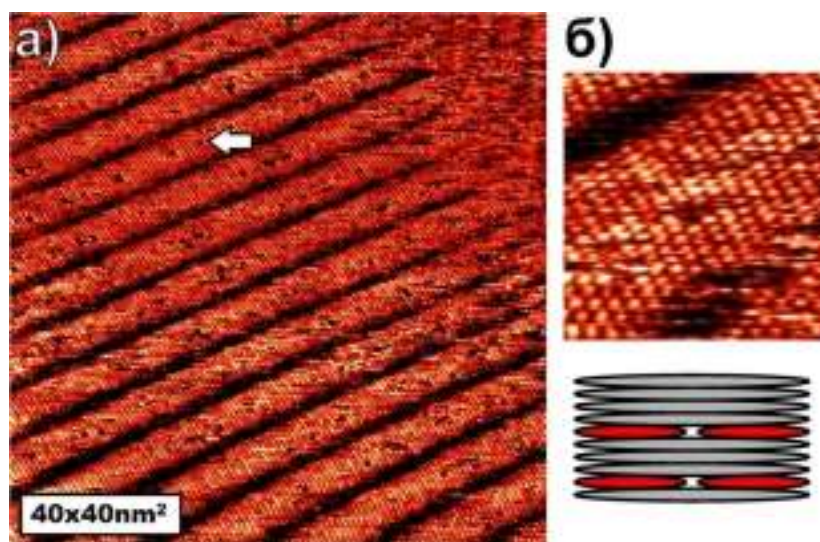


Рис. 3.22. (а) – СТМ-зображення моношару суміші C16/C34 на поверхні графіту. Біла стрілка вказує на дефект, який виникає внаслідок адсорбції пари молекул C16. (б) – збільшене зображення дефекту, на який вказує біла стрілка на рис. (а) та відповідна схематична модель пакування. Тунельні параметри: $U_t=250\text{ мВ}$, $I_t=50\text{ нА}$.

краї. Це спричинено додатковим ступенем свободи молекул C16 із-за розбіжності між подвоєною довжиною молекули C16 ($\sim 2,01 \times 2 \text{ нм}$) та довжиною молекули C34 ($\sim 4,26 \text{ нм}$).

Слід зауважити, що концентрація розчину при нанесенні моношару C16/C34 складає 50:50. Незважаючи на це, СТМ-зображення на рис. 3.22 виявляє переважну адсорбцію молекул C34 (приблизне відношення C16:C34=10:90). Це означає, що компонентний склад кінцевого моношару визначається не тільки вихідними концентраціями, але й флуктуаціями (локальної температури та концентрації). Саме ці флуктуації і обумовлюють різноманіття структур моношарів C16/C34.

На рис. 3.23 представлено СТМ-зображення ламелеподібного двокомпонентного моношару C16/C34. Моношар складається з двох доменів А та В. У домені А співіснують ламелі двох типів: 1) ламелі у яких домінують молекули C34, а вбудовуються молекули C16; 2) ламелі у яких домінують молекули C16, а вбудовуються молекули C34 (схема пакування зліва на рис. 3.23). У домені В превалюють ламелі C16 з поодинокими вбудованими молекулами C34 (відмічена стрілкою у домені В, схема пакування праворуч на

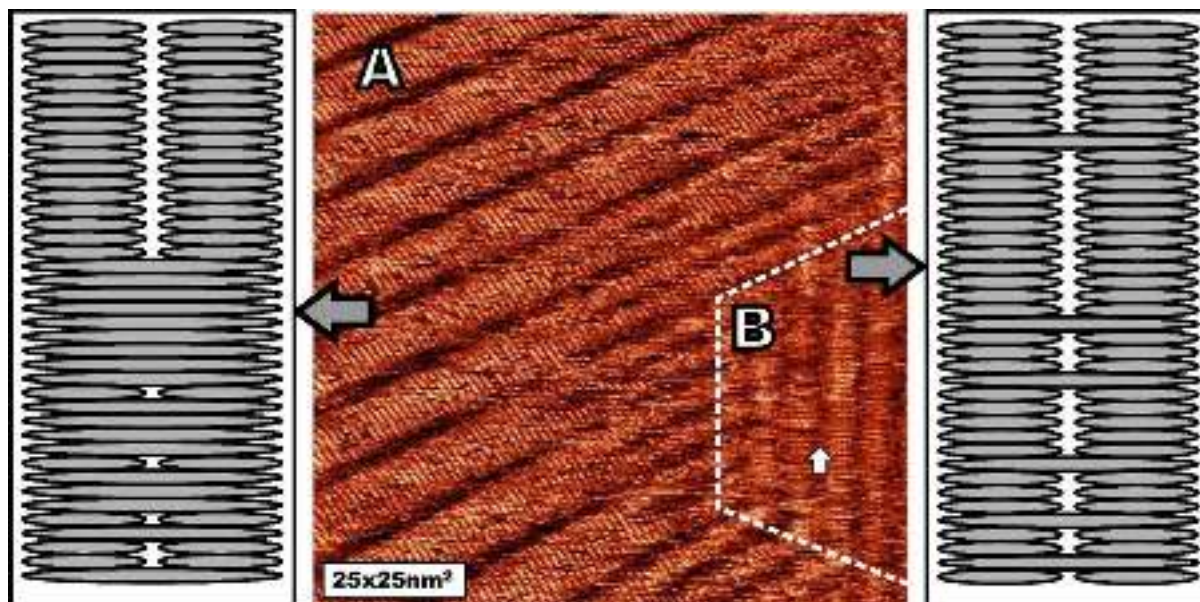


Рис. 3.23. СТМ-зображення моношару C16/C34 на поверхні графіту. Пунктиром відмічена границя доменів А і В. Більша частина молекул у домені А – молекули C34. У домені В домінує адсорбція C16. Ліворуч і праворуч відповідні схеми пакування. Тунельні параметри: $U_t=200 \text{ мВ}$, $I_t=80 \text{ нА}$.

рис. 3.23). Слід зауважити, що СТМ-контраст молекул у домені А чіткий, тоді як у домені В молекули і борозенки між ламелями є розмитими. Ця різниця обумовлена різними напрямками сканування по відношенню до головних осей молекул.

Динаміка у моношарах C16/C34

Вище зазначалося, що отримання інформації про кінетику адсорбції окремих молекул обмежене, з одного боку, роздільною здатністю методів дослідження, з іншого – їх швидкодією. В окремих випадках метод СТМ надає можливість спостерігати у прямому просторі, як молекулярні структури плівок, так і динаміку процесів у них.

Проведені у роботі дослідження показують, що при певних умовах сканування, моношари суміші C16/C34 залишаються стабільними. Однак відомо, що зміна параметрів тунелювання (напруга, струм, швидкість сканування) може призвести до пониження міграційного або десорбційного бар'єру. В таких умовах спостереження динаміки структури моношарів можливе.

На рис. 3.24.а представлено СТМ-зображення моношару C16/C34, яке з незмінними параметрами сканування відтворювалось протягом декількох годин. Зменшення масштабу сканування (рис. 3.24.б) і, як наслідок, зміна швидкості

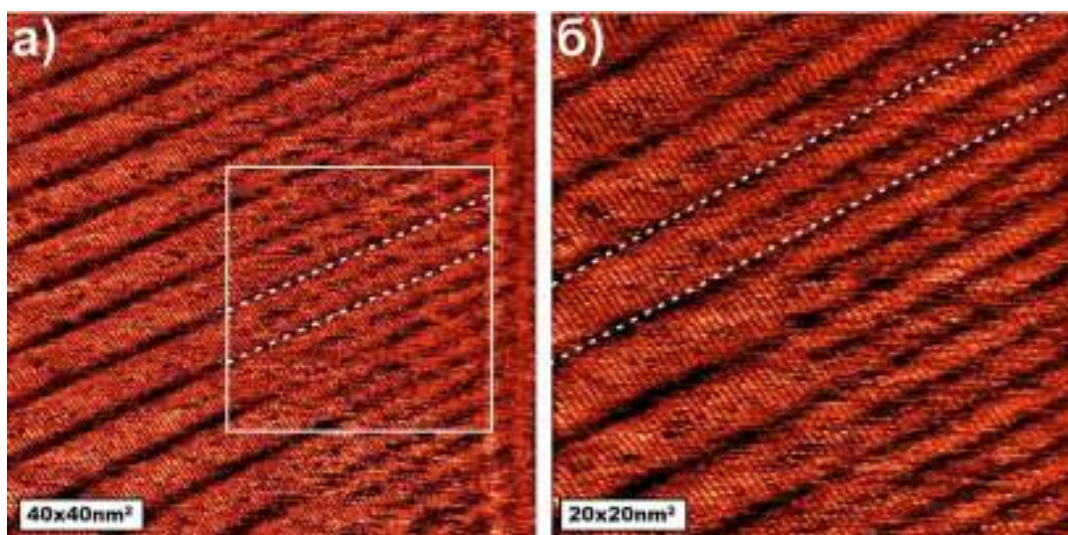


Рис. 3.24. (а) – СТМ-зображення моношару C16/C34 на поверхні графіту. (б) – збільшене зображення ділянки моношару, виділеної квадратом на рис. (а). Інтервал часу між отриманням зображень ~ 2 хв. Тунельні параметри: $U_t=250$ мВ, $I_t=50$ нА.

сканування, призвело до структурних змін моношару. На рис. 3.24.а спостерігається ламель, яка складається переважно із молекул С34 (відмічена пунктиром) та має розриви внаслідок вбудовування у неї пар молекул С16. Тоді як, на рис. 3.24.б частина ламелі, яка має розриви, розділяється на дві окремі ламелі С16 із чіткою борозенкою між ними. У складі цих новоутворених ламелей ознаки присутності молекул С34 не спостерігаються. З цього можна зробити висновок, що молекули С34 десорбувалися у тунельне середовище, водночас, на їхні місця адсорбувалися пари молекул С16 (так звана «стимульована вістря сегрегація»). Оскільки, енергія адсорбції молекул С34 значно перевищує енергію адсорбції молекул С16, істотно виникає питання про десорбцію довших молекул.

У разі зображень на рис. 3.24 спостерігається переважна десорбція молекул С34. Однак нижче зображення на рис. 3.25 доводить, що може спостерігатись і переважна десорбція С16.

На рис. 3.25 представлено два послідовних СТМ-зображення ділянки моношару С16/С34. На першому зображенні (рис. 3.25.а) стрілкою відмічений точковий дефект у ламелі А, який відповідає проміжку між периферійними СН₃-групами сусідніх молекул С16. В процесі сканування цей точковий дефект

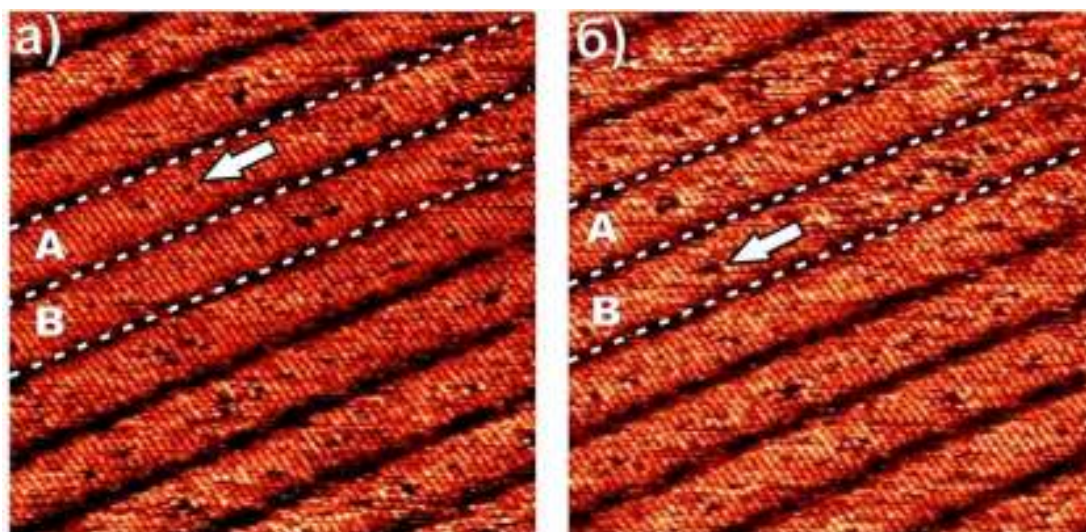


Рис. 3.25. Два послідовних СТМ-зображення моношару С16/С34 на поверхні графіту. Інтервал часу між зображеннями ~ 5 хв. На рис. (а) біла стрілка вказує на точковий дефект у ламелі А, який зникає на рис. (б). На рис. (б) біла стрілка вказує на точковий дефект у ламелі В, якого немає на рис. (а). Тунельні параметри: $U_t=250$ мВ, $I_t=50$ нА.

зникає (рис. 3.25.б). Отже, під дією поля вістря дві молекули C16 десорбуються, і їхні адсорбційні місця займає одна молекула C34. Зауважимо, що пара зображень на рис. 3.25 ілюструє і зворотний процес. Так, на рис. 3.25.б стрілкою у ламелі В відмічений точковий дефект, який відсутній на рис. 3.25.а.

Довготривалі спостереження показують, що поява-зникнення точкових дефектів відбувається стохастично. Крім того, середня кількість точкових дефектів у межах площі сканування залишається майже постійною (з похибкою ~5%). Це вказує на те, що моношар знаходиться у стані динамічної рівноваги з тунельним середовищем (з розчинником, в якому містяться молекули C16 і C34).

Десорбція молекул C16 може бути пояснена порівнянням енергій адсорбції.

Оскільки короткі молекули C16 мають меншу енергію адсорбції у порівнянні з C34, вони легше десорбуються з поверхні графіту. Розглянемо пару молекул C16 у ламелі C34. Десорбція однієї молекули із пари спричинює зняття просторового обмеження другої молекули, яка залишається на своєму адсорбційному місці. Зняття просторового обмеження, в свою чергу, обумовлює пониження десорбційного бар'єру другої молекули пари і, як наслідок, її видалення із моношару. Оскільки, імовірність адсорбції однієї молекули C34 більша, ніж імовірність адсорбції одразу двох молекул C16, то у моношарі C16/C34 відбувається витіснення пар молекул C16 молекулами C34.

Однак, витіснення більш довгих молекул C34 парами коротких молекул C16 неможливо пояснити у термінах енергій адсорбції. Десорбція молекул з більшою довжиною (C34) може бути зумовлена існуванням резонансних станів адсорбованих молекул (як C34, так і сусідніх пар C16), які збуджуються вістрям при скануванні. Перекачка енергії між молекулами у резонансних станах може спричинювати десорбцію як молекул C34, так і молекул C16 («резонансна десорбція»). Розглянемо пару молекул C16 з сусідньою молекулою C34. Усі три молекули можна розглядати як зв'язані між собою осцилятори. Із-за наявності зв'язку підчас коливань цих молекул відбувається періодичний обмін енергією

між осциляторами. В такому разі, десорбція молекул C34 може бути пояснена передачею (повною чи частковою) цим молекулам енергії коливань пари молекул C16 або навпаки. Внаслідок цього процесу, десорбційний бар'єр молекул знижується, що призводить до їх десорбції під впливом вістря.

Особливості СТМ-контрасту моношарів суміші C16/C34

Зупинимося на особливостях СТМ-контрасту моношару C16/C34. На рис. 3.26 представлено СТМ-зображення двох доменів моношару C16/C34 (пунктирна лінія – границя між доменами). Домен ліворуч від границі, сформований молекулами C34, тоді як латерально протяжний домен праворуч від границі, сформований молекулами C16. Звертає на себе увагу, що в домені ліворуч у кожній молекулі C34 розділяється кожна друга CH_2 -група алкільного ланцюга (17 яскравих плям), що відповідає класичному СТМ-контрасту пакування n-алканів на поверхні графіту за моделлю Грожека. У домені праворуч, ламелі C16 також упаковані згідно моделі Грожека. Так, в молекулі C16, позначеній на рис. 3.26 стрілкою, нараховується 8 яскравих плям з чітким контрастом, які відповідають кожній другій CH_2 -групі. Однак, у межах тієї ж ламелі 2 (праворуч), розділяється атомна структура підкладки замість CH_2 -груп молекул. У ламелі 1, CH_2 -групи взагалі не розрізняються, незважаючи на присутність молекул C16. Крім того, кількість CH_2 -груп, які проявляються на

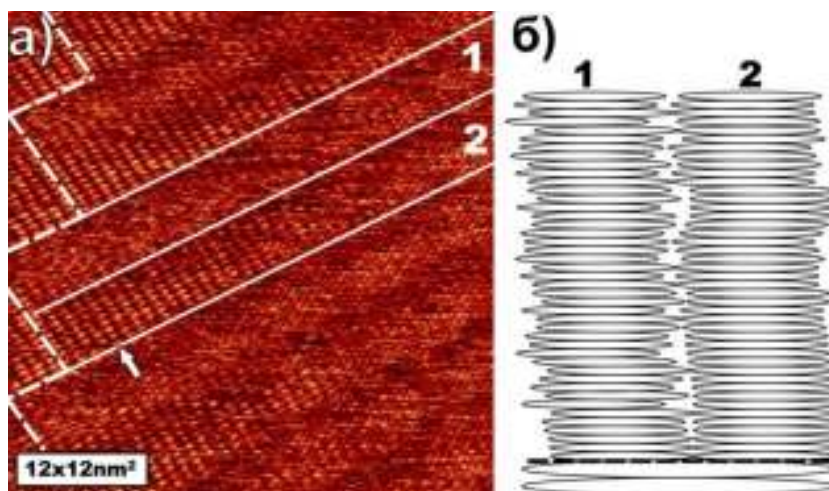


Рис. 3.26. (а) – СТМ-зображення ділянки моношару C16/C34 на поверхні графіту. Пунктирна лінія – границя між доменами з різним СТМ-контрастом. 1, 2 – ламелі молекул C16. (б) – схематична модель пакування молекул у ламелях 1 та 2. Тунельні параметри: $U_t=250\text{мВ}$, $I_t=50\text{нА}$.

СТМ-зображенні у молекулі C16 ламелі 2, залежить від її розташування відносно домену C34. Так, з віддаленням молекул C16 від домену C34 кількість яскравих плям, що відповідають CH_2 -групам, зменшується від 8 до 0. Внаслідок цього, на СТМ-зображенні виникає ілюзія скорочення довжини молекул. Ці особливості СТМ-контрасту пояснюються за допомогою схематичної моделі пакування (рис. 3.26.б). На границі доменів молекула C34 співіснує з парою молекул C16, обмежуючи їх рухливість внаслідок міжмолекулярної взаємодії. В результаті такого обмеження на СТМ-зображенні на рис. 3.26.а проявляються CH_2 -групи алкільних ланцюгів молекул C16. Однак, з віддаленням від границі вплив молекул C34 зменшується і рухливість молекул C16 зростає. Як наслідок, у кожній наступній молекулі C16 кількість CH_2 -груп, що проявляються зменшується (ілюзія скорочення довжини молекул).

Оскільки, довжина молекули C34 ($\sim 4,26\text{ нм}$) більша за подвоєну довжину молекули C16 ($\sim 2,01 \times 2\text{ нм}$), обмеження рухливості молекул у ламелях 1 та 2 є неоднаковим внаслідок несиметричного розташування молекул пари C16 відносно центрів молекул C34. Отже, ділянки з чітким контрастом CH_2 -груп відповідають молекулам з пониженою рухливістю. Водночас ділянки, на яких проявляється атомна структура підкладки, відповідають молекулам зі збільшеною рухливістю. На таких ділянках молекули C16 знаходяться у стані двовимірного смектичного рідкого кристалу, який із-за підвищеної рухливості молекул становиться тунельно прозорим (див. підрозділ 3.6)

3.7.2 Адсорбція сумішей C24/C48 C25/C50 C24/C50

У попередньому пункті 3.7.1 розглянуто формування моношарів C16/C34. Показано, що спостережені аномалії структури та СТМ-контрасту цих моношарів спричинені підвищеною рухливістю коротших молекул вздовж адсорбційних борозенок. Ця підвищена рухливість є наслідком розбіжності між довжинами адсорбованих у сусідніх борозенках молекул C34 та молекул C16. Цей факт дозволяє очікувати, що у разі вибору інших пар компонент кратної довжини рухливість молекул зміниться (як в більшу так і меншу сторону), і

результуючий моносар буде мати радикально відмінну структуру. Для встановлення впливу рухливості молекул на структуру моносару були проведені експерименти з парами C24/C48, C25/C50, C24/C50 на поверхнях графіту та Au(111). Вибір пар обумовлено комерційною доступністю молекул.

На рис. 3.27 представлено СТМ-зображення високовпорядкованого моносару суміші C24/C48 на поверхні графіту. Цей моносар має доменну структуру, в якій у межах одного домену головні осі молекул мають однакову орієнтацію. Водночас у доменах моносару не спостерігаються ознаки характерної для алканів ламелеподібної структури. Впорядковані структури моносарів C24/C48 взагалі не виявляють ознак трансляційної симетрії. Це спо-

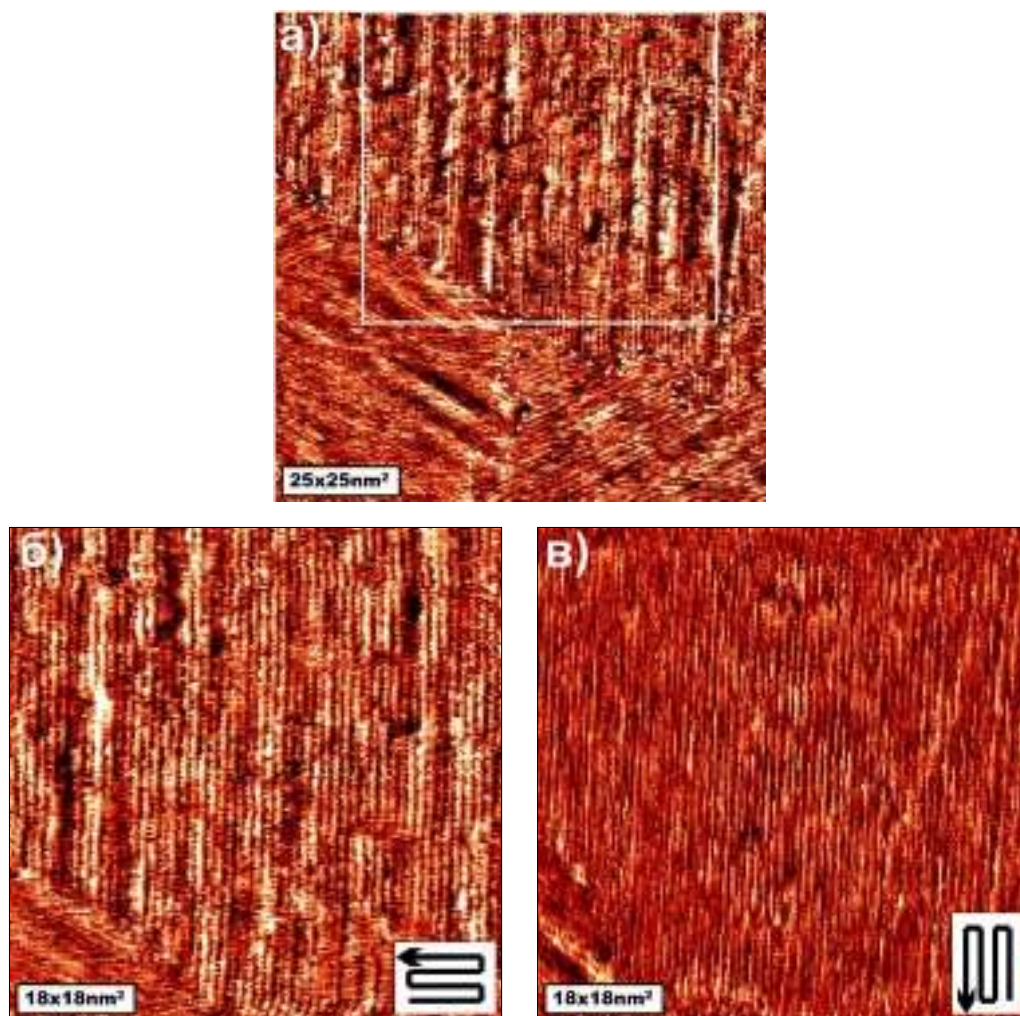


Рис. 3.27. (а) – СТМ-зображення моносару суміші C24/C48 на поверхні графіту. Пунктиром відмічена границя трьох доменів; (б) та (в) – збільшені зображення ділянки виділеної квадратом на рис. (а) з різними напрямками сканування (горизонтальним на (б) і вертикальним на (в)). Тунельні параметри: $U_t=250\text{мВ}$, $I_t=50\text{нА}$.

стереження добре відтворюється і не пов'язане з місцем та умовами сканування.

СТМ-зображення моношарів C24/C48 на рис. 3.27 не виявляє молекулярного розділення (периферійні CH_3 -групи сусідніх молекул у одній і тій самій борозенці не розділяються). Водночас, можна розрізнити CH_2 -групи алкільних ланцюгів окремих молекул, та визначити відстань між молекулами у сусідніх борозенках ($\sim 0,48\text{нм}$). Той факт, що на СТМ-зображеннях не розрізняються молекули у одній адсорбційній борозенці і одночасно розрізняються молекули у сусідніх, можна пояснити тим, що у адсорбційній борозенці знаходяться молекули різної довжини. Слід зауважити, що фрагменти алкільних ланцюгів мають різну яскравість. Це свідчить про фізичну нееквівалентність адсорбційних станів молекул на поверхні (різний зсув алкільних ланцюгів відносно підкладки). Викладені вище особливості, моношару C24/C48 дозволяють його розглядати як двовірний нематичний рідкий кристал. Крім того, оскільки у цьому моношарі неможливо виокремити молекули різної довжини, його можна вважати несегрегованим.

Структура нематичних несегрегованих моношарів C24/C48, дуже чутлива до напрямку сканування. На СТМ-зображенні рис 3.27.б напрямок швидкої розгортки перпендикулярний до головних осей молекул, тоді як на зображенні на рис. 3.27.в напрямок розгортки співпадає з осями. На рис 3.27.б проявляються алкільні ланцюги та CH_2 -групи молекул, водночас, у разі зміни напрямку сканування (рис.3.27.в) СТМ-контраст алкільних ланцюгів розмитий і CH_2 -групи не розпізнаються. Таку чутливість можна пояснити впливом вістря, яке змінює положення молекул під час сканування. Крім того, відсутність інтрамолекулярного розділення у разі СТМ-зображення на рис. 3.27.в свідчить про підвищену рухливість молекул вздовж їх головних осей, яка не дозволяє ідентифікувати молекули за довжиною.

Формування нематичної фази моношарів C24/C48 спричинене двома несумірностями: 1) несумірністю між періодом алкільного ланцюга молекул алканів ($\sim 0,251\text{нм}$) і періодом структури решітки графіту вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ ($\sim 0,246\text{нм}$); 2) несумірністю між довжинами пари молекул C24 ($\sim 3,0865\text{нм} \times 2$) і

молекули C48 ($\sim 6,095\text{нм}$). Внаслідок цього латеральна взаємодія між сусідніми молекулами у борозенці домінує над взаємодією молекула-підкладка, що спричинює підвищену рухливість молекул вздовж адсорбційних борозенок (див. підрозділ 3.8).

Для виявлення впливу кожної з обох несумірностей були отримані моношари C24/C50 (довжина/довжина), C25/C50 (довжина/довжина) на поверхні графіту та моношари C24/C48 на реконструйованій поверхні Au(111). Однак, в усіх випадках СТМ-зображення виявляють формування нематичних моношарів (рис. 3.28). Показово, що експерименти на золоті також виявляють існування нематичної фази. Зауважимо, що у разі Au(111) період несумірності майже у 6 разів менший ніж на графіті. Незважаючи, на таку відмінність структури пакування моношарів C24/C48 на Au(111) (3.28.в) та графіті (3.27.а) суттєво не відрізняються. Це означає, що ключову роль у формуванні несегрегованих моношарів грає не тип підкладки, а співвідношення довжин молекул у обраній двокомпонентній суміші.

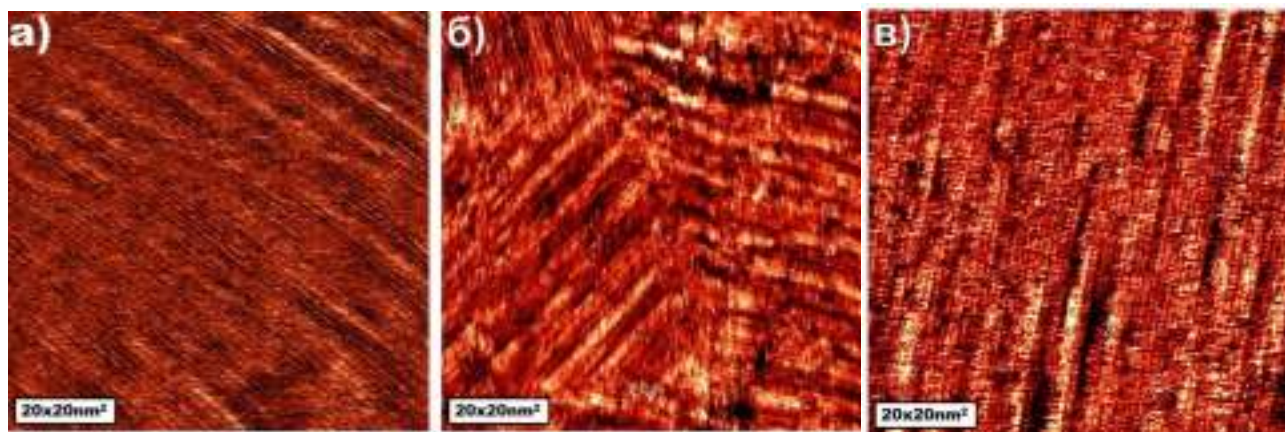


Рис. 3.28. СТМ-зображення моношарів (а) – C24/C50; (б) – C25/C50 на поверхні графіту та (в) – C24/C48 на реконструйованій поверхні Au(111).

3.8. Вплив підкладки на структуру моношарів n-алканів

Відомо, що гетероепітаксціальний ріст плівок можливий лише коли несумірність періодів плівки та підкладки не більша за $\sim 15\%$ [131]. Несумірність між алкільними ланцюгами молекул алканів ($T_a = 0,251\text{нм}$) та графітом

($T_{gr}=0,246\text{нм}$) становить $\sim 2\%$. Отже, для пари *n*-алкан/графіт умови гетероепітаксiального росту виконуються. Також відомо, що несумірність між підкладкою та плівкою може значно змінювати структуру плівки [21]. Для пояснення впливу підкладки на структуру адсорбованих плівок запропоновано концепцію псевдоморфізму Ван дер Мерве [131]. Псевдоморфізм це зміна періоду решітки плівки в результаті її пружної деформації (стиску або розтягу) під впливом підкладки. Примусова деформація забезпечує сполучення кристалічної решітки плівки з решіткою підкладки. Приклади примусової деформації моношарів *n*-алканів описані у підрозділах 3.2-3.7. Наслідком такої деформації є відхилення пакування *n*-алканів від загальновизнаної моделі, а також особливості СТМ-контрасту моношарів (ілюзія адсорбції нескінчених алкільних ланцюгів та ілюзія прогину молекул). Будь-яка напруженість у моношарі призводить до зміни міжмолекулярних відстаней (як вздовж ламелей, так і у напрямку адсорбційних борозенок) і, як наслідок, до зміни енергії адсорбції та рухливості молекул у моношарі. Нижче наведені результати оцінки цих відстаней, у рамках простої одновимірної моделі системи *n*-алкан-графіт. У цій моделі молекули *n*-алканів розглядаються як жорсткі зигзагоподібно розташовані центри, що взаємодіють (модель об'єднаних атомів) [132, 133]. Кожен центр співпадає з положенням вуглецю алкільних ланцюгів. Період повторюваності структури дорівнює $T_a=0,251\text{нм}$. Підкладка графіту у напрямку $\langle 100 \rangle$ розглядається як періодичний потенціальний рельєф з $T_{gr}=0,246\text{нм}$.

В ідеальних об'ємних кристалах *n*-алканів відстань між периферійними CH_3 -групами сусідніх молекул є рівноважною та становить $\delta_0=0,2\text{нм}$ (рис. 3.29.а) [129]. Згідно моделі Ван дер Мерве, в присутності несумірної підкладки, реальна відстань δ між сусідніми молекулами буде відрізнятися від рівноважної (рис. 3.29.б). Отже, різниця між реальною та рівноважною відстанями $\delta-\delta_0$ може розглядатися як *параметр деформації* D моношару. Водночас якщо $D < 0$, моношар стиснутий у протилежному випадку – розтягнутий. Абсолютне значення параметру деформації $|S|$ є мірою стабіль-

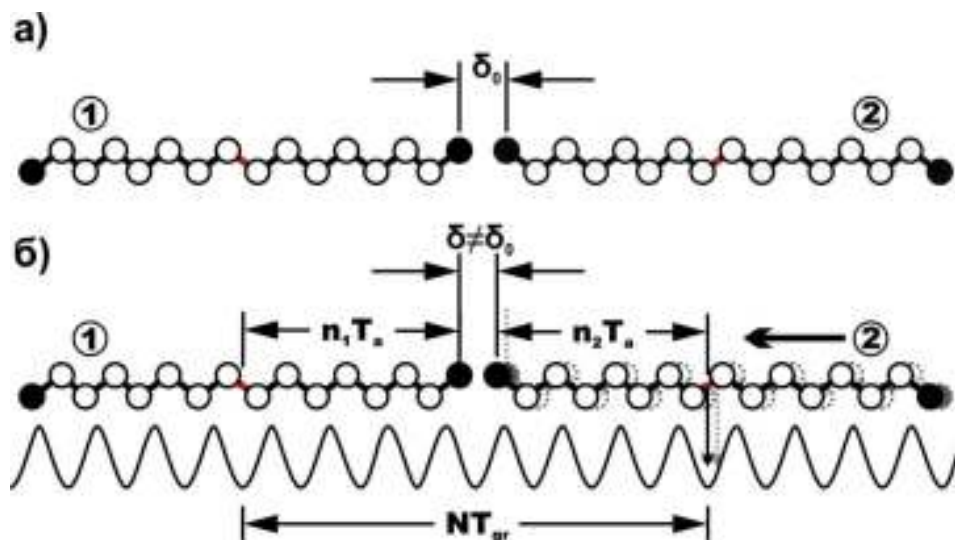


Рис. 3.29. Схематична модель розташування пари молекул n-алканів у (а) – ідеальному об'ємному кристалі; (б) – у потенціальному рельєфі решітки графіту. Якщо центри мас молекул 1 та 2 (відмічені стрілками) знаходяться у мінімумах потенціального рельєфу то у загальному випадку $\delta \neq \delta_0$ (моношар стиснутий або розтягнутий).

ності моношару та може розглядатися як *параметр стабільності* S .

Відстань між центрами мас пари молекул n-алканів у ідеальному об'ємному кристалі (рис. 3.29.а) визначається формулою:

$$l = \frac{l_1 + l_2}{2} + \delta_0 \quad (3.2)$$

де l_1 та l_2 – довжини молекул; δ_0 – рівноважна відстань між молекулами.

На поверхні графіту (рис. 3.29.б), реальна відстань δ між периферійними CH_3 -групами сусідніх молекул визначається як:

$$\delta = NT_{gr} - \frac{l_1 + l_2}{2} \quad (3.3)$$

де $N = \left[\frac{l}{T_{gr}} \right]$ – ціла кількість періодів графіту.

У наближенні жорстких зигзагоподібно розташованих взаємодіючих центрів довжина молекул визначається формулою $l = \frac{n-1}{2} * T_a$, де n – кількість атомів вуглецю. Однак, на СТМ-зображеннях часто спостерігаються ефекти, спричинені конформацією молекул (прогином або поворотною конформацією, зумовленою обертанням фрагментів молекул навколо валентного $-\text{C}-\text{C}-$ зв'язку

підрозділи 3.2-3.7). Ці конформації призводять до зменшення довжини алкільного ланцюга у порівнянні з його нормальним станом. Отже, оцінка міжмолекулярних відстаней потребує врахування нежорсткості алкільних ланцюгів молекул. Для цього, у розрахунок довжини молекул введемо параметр деформації k : $l = k \frac{n-1}{2} * T_a$ ($k \leq 1$). Статистика СТМ-зображень та розрахунок зменшення довжини молекул внаслідок конформації виявляє, що параметр k належить інтервалу $0,8-0,95$.

Отже остаточний вираз для параметра деформації моношару:

$$\delta - \delta_0 = \left[\frac{k \frac{n_1+n_2-2}{4} T_a + \delta_0}{T_{gr}} \right] T_{gr} - k \frac{n_1+n_2-2}{4} T_a - \delta_0 \quad (3.4)$$

Однокомпонентні моношари

У разі молекул однакової довжини (однокомпонентні моношари), формула (3.4) приймає вигляд:

$$\delta - \delta_0 = \left[\frac{k \frac{n-1}{2} T_a + \delta_0}{T_{gr}} \right] T_{gr} - k \frac{n-1}{2} T_a - \delta_0 \quad (3.5)$$

Залежності параметру деформації D та параметру стабільності S від довжини молекул для парних та непарних алканів представлені на рис. 3.30.

Загальний вигляд цих залежностей виявляє значну відмінність моношарів молекул з парною та непарною кількістю CH_2 -груп. Так, у інтервалі $10 \leq n \leq 60$ для алканів з парною кількістю атомів карбону залежність параметру деформації D є монотонно спадаючою без розривів, тоді як для молекул з непарною кількістю залежність має розрив у разі $n=19$. Для парних алканів з $n \leq 18$ параметр деформації приймає додатні значення, що відповідає розтягнутому моношару, у разі $n > 18$ — від'ємні (моношар стиснутий). Для непарних алканів спостерігається зворотна ситуація. Для $n < 19$, параметр деформації від'ємний (моношар стиснутий), тоді як для $n \geq 19$ параметр деформації додатний (моношар розтягнутий).

Стабільність моношарів може бути якісно оцінена по параметру стабільності S . Залежність S виявляє, що стабільність моношарів немонотонно змінюється з номером і радикально відрізняється для парних і

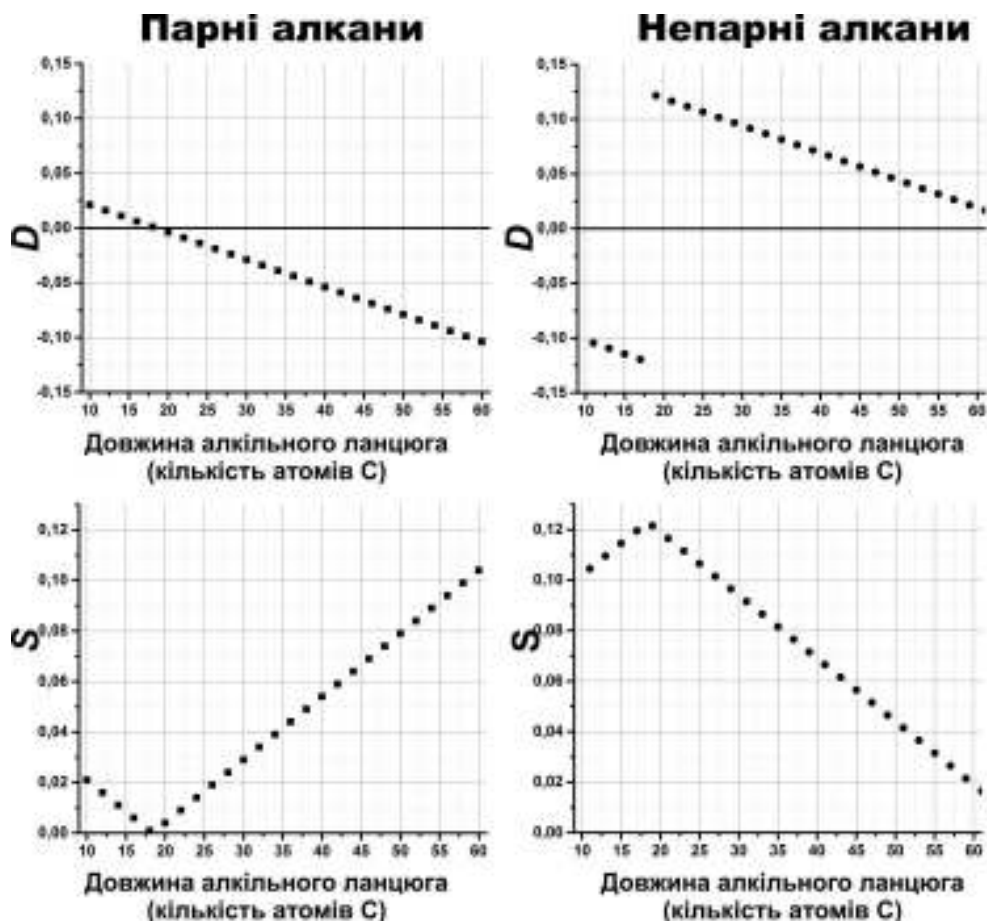


Рис. 3.30. Залежності параметру деформації D та параметру нестабільності S моношарів парних та непарних алканів від довжини алкільного ланцюга молекул.

непарних молекул (змінюється у протифазі). Для парних абсолютне значення параметру спадає з ростом довжини алкільного ланцюга для молекул з $10 \leq n \leq 18$ (підвищення стабільності), тоді як для молекул з $20 \leq n \leq 60$ це значення збільшується з ростом довжини (зменшення стабільності). У разі непарних алканів, абсолютне значення параметру збільшується з ростом довжини алкільного ланцюга для молекул з $11 \leq n \leq 19$ (зменшення стабільності), та навпаки, для молекул з $21 \leq n \leq 59$ абсолютне значення параметру зменшується з ростом довжини алкільного ланцюга. Крім того, серед моношарів алканів з $10 \leq n \leq 60$ найменше абсолютне значення параметру деформації (найбільш стабільні) мають моношари C_{18} , тоді як найбільше значення (найбільш нестабільні) – моношари C_{19} . Майже однакову стабільність повинні мати моношари n -алканів з $n = 43, 44, 45$.

Отже, для моношарів парних n-алканів з n від 20 до 60 спостерігається пружний стиск. Водночас зі збільшенням довжини алкільних ланцюгів молекул величина цього стискання збільшується, що спричинює збільшення нестабільності моношарів. Цей результат підтверджує гіпотезу, висунуту на основі результатів СТМ-дослідження (підрозділи 3.2-3.6). А саме, у моношарах C24, C34, C48 та C60, розмитий СТМ-контраст борозенок, ілюзія адсорбції нескінченних алкільних ланцюгів, немонотонна модуляція контрасту CH_2 -груп вздовж головних осей молекул (ілюзія прогину молекул) спричинені стисканням моношарів внаслідок несумірності між молекулами та підкладинкою графіту. Крім того, аномальне косокутне пакування, яке протирічить моделі Грожека та чергування косокутного та прямокутного пакувань у межах одного моношару обумовлені поворотом молекул у ламелях внаслідок прагнення стиснутого моношару до релаксації.

Бікомпонентні моношари

У разі пар молекул C16/C34, C24/C48, C24/C50, C25/C50 оцінка за формулою (3.4) показує, що їхні моношари стиснуті (табл. 3.1). Параметр стабільності ($S=0,164$) найбільший у парі C24/C48, в якому вперше вдалося

Таблиця 3.1. Параметр деформації та параметр стабільності моношарів n-алканів та їхніх бінарних сумішей на поверхні графіту.

Пара молекул	<i>D</i>	<i>S</i>
C16/C16	0,006	0,006
C16/C34	-0,014	0,014
C24/C24	-0,014	0,014
C34/C34	-0,039	0,039
C24/C50	-0,044	0,044
C50/C50	-0,047	0,047
C48/C48	-0,074	0,074
C25/C25	0,1065	0,1065
C25/C50	-0,107	0,107
C24/C48	-0,164	0,164

спостерігати нематичну фазу. Також зауважимо, що це значення перевищує величину S для будь-яких пар n -алканів однакової довжини. З цього слідує, що молекули у моношарі C24/C48 мають найбільшу рухливість вздовж адсорбційних борозенок.

У разі інших двох пар молекул C25/C50 та C24/C50 параметр деформації становить $-0,107$ та $-0,044$ відповідно (стиснуті моношари). Ці значення не перевищують найбільшого значення параметру деформації, отриманого для алканів ($S \sim 0,12$ для C19). Однак, СТМ-дослідження адсорбції цих пар виявляє формування моношарів у нематичних фазах. Отже, несумірність між періодами алкільних ланцюгів молекул та решітки графіту не єдиний фактор, який впливає на формування нематичних моношарів. У підрозділі 3.7, як такий фактор запропоновано розбіжність між подвоєною довжиною коротшої з молекул та довжиною довшої.

Розрахункові довжини довгих молекул та пар коротких з врахуванням Ван дер Ваальсових радіусів кінцевих CH_3 -груп наведені у табл. 3.2. Як видно, для сумішей C24/C48, C25/C50 та C24/C50 довжина пари двох коротких молекул перевищує довжину однієї довгої.

Отже, формування нематичних моношарів у бінарних сумішах спричинено одразу двома факторами: 1) несумірністю між періодом алкільного ланцюга молекул алканів та решітки графіту; 2) розбіжністю між довжинами пари коротких та довгої молекул.

Таблиця 3.2 Довжина молекул довгих алканів пар коротких алканів.

Молекула/пара молекул	Довжина (нм)
C24/C24	6,17
C25/C25	6,42
C48	6,10
C50	6,15

3.9. Висновки

1. На графіті отримані моношари n -алканів з $n = 24, 30, 34, 48, 50, 60$.
2. Вперше виявлені аномалії пакування моношарів C_{60} , в яких орієнтація головних осей молекул не відповідає загальноприйнятій моделі Грожека. Домени з аномальним пакуванням відповідають метастабільному стану моношару.
3. Вперше виявлені латерально протяжні моношари C_{60} з косокутним пакуванням (кут нахилу осей молекул до борозенок $\sim 80^\circ$), а також моношари C_{60} з чергуванням прямокутних та косокутних ламелей.
4. Вперше виявлені моношари C_{48} з косокутним пакуванням молекул у ламелях. Кут нахилу молекул до борозенок становить $\sim 75^\circ$ та $\sim 80^\circ$ у моношарах нанесених із тетрадекану та фенілоктану відповідно.
5. У моношарах C_{50} та C_{60} виявлено глобальну перебудову, яка призводить до «зняття» поверхневих напружень (релаксації).
6. Вперше отримані ламелевидні моношари C_{16} при температурі, яка вище за температуру плавлення об'ємного кристала. Експериментально встановлено температуру плавлення моношару, яка становить $t = 24 \pm 0,5^\circ C$. Пакування моношарів не відповідають загальноприйнятій моделі Грожека – головні осі молекул C_{16} відхилені від напрямку $\langle 100 \rangle$ поверхні графіту на $\sim 15^\circ$.
7. Вперше на поверхні графіту отримані упорядковані бінарні моношари з кратними довжинами молекул $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$. Характерною особливістю таких моношарів є наявність точкових дефектів, зумовлених вбудовуванням пар молекул C_{16} у ламелі C_{34} . Дослідження динаміки молекул показують, що моношари $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ знаходяться у стані динамічної рівноваги з розчинником, в якому містяться молекули C_{16} і C_{34} .
8. Вперше на поверхнях графіту та $Au(111)$ виявлено формування нематичної фази у бінарних моношарах $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$, $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$, $C_{24}H_{50}/C_{50}H_{102}$.
9. Для характеристики стабільності моношару введено *параметр стабільності* S , який відображає ступінь його напруженості (стискання або розтягнення). Теоретично показано, що параметр S немонотонно залежить від

довжини молекули (номера n). Передбачення моделі підтверджуються експериментальними результатами.

10. Проведено оцінку *параметру стабільності S* моношарів бінарних сумішей C16/C34 C24/C48 C24/C50 C25/C50. Оцінка виявляє, що тип пакування обумовлюється несумірністю між періодом алкільних ланцюгів молекул та періодом підкладки та розбіжністю між подвоєною довжиною короткої молекули та довжиною довгої.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХНІ НА ЇЇ ТРИБОЛОГІЧНІ ТА ГІДРОФІЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

Створення поверхонь з наперед визначеними властивостями потребує знання кореляцій між структурою поверхні та її фізико-хімічними властивостями. У розділі 4 представлені результати дослідження впливу функціоналізації поверхні на її гідрофільні та трибологічні властивості. Підрозділ 4.1 присвячений дослідженням трибологічних властивостей моношарів *n*-алканів на поверхні графіту. У підрозділі 4.2 наведені результати досліджень гідрофільних властивостей моношарів аліфатичних тіолів на поверхні Au(111).

4.1. Трибологічні властивості моношарів *n*-алканів на графіті

У розділі 3 було показано, що несумірність між молекулами *n*-алканів та графітом призводить до пружної деформації моношарів, яка впливає на міграційний бар'єр молекул вздовж адсорбційних борозенок. Крім того, було виявлено, що у моношарах бінарних сумішей *n*-алканів з кратними довжинами розбіжність між подвоєною довжиною коротшої молекули та довжиною довшої спричиняє зниження міграційного бар'єру та підвищення рухливості молекул. В свою чергу, саме міграційний бар'єр визначає трибологічні властивості моношарів *n*-алканів [93]. З огляду на це, для дослідження впливу структури та компонентного складу моношарів *n*-алканів на тертя у якості змащувальних плівок були обрані моношарові плівки з мінімальним міграційним бар'єром молекул – C24/C48. Для порівняння були обрані однокомпонентні моношарів C24, C48, а також бікомпонентні C16/C34, які мають знижений міграційний бар'єр але смектичну структуру.

Значення коефіцієнтів тертя μ_{k0} трибологічних пар *n*-алкан/графіт та значення параметру деформації відповідних моношарів представлені у табл. 4.1. Як видно з ростом довжини алкільного ланцюга зменшується коефіцієнт тертя та відповідний параметр деформації. Максимальний коефіцієнт тертя мають

Таблиця. 4.1. Значення коефіцієнтів тертя та параметрів деформації. (Коефіцієнти тертя для C24, C48, C24/C48 взяті з [134]).

	μ_{k0}	$\delta-\delta_0$
ВОПГ	0,018	
C16	0,21	0,006
C24	0,48	-0,014
C34	0,62	-0,039
C48	0,81	-0,074
C24/C48	0,39	-0,164
C16/C34	0,46	-0,014

моношари C48 ($\mu_{k0}=0,81$), з найменшим параметром деформації. Отже, з ростом довжини алкільного ланцюга збільшується пружний стиск моношару, який призводить до підвищення міграційного бар'єру молекул вздовж адсорбційних борозенок і, як наслідок, до зростання тертя у трибологічній парі n-алкан/графіт. Зауважимо, що такий висновок справедливий для молекул з парною кількістю атомів С у діапазоні від 20 до 60 (підрозділ 3.8). Однак, у разі моношарів бінарних сумішей основний вплив на тертя має рухливість коротких молекул, яка також обумовлює структуру моношару. Так, моношар бінарної суміші C24/C48 має найбільший коефіцієнт деформації ($\delta-\delta_0=-0,164$), завдяки несумірності між молекулами та графітом та розбіжністю між подвоєною довжиною коротких та довгих молекул. У розділі 3 показано, що молекули у моношарах C24/C48 мають понижений міграційний бар'єр, внаслідок чого коефіцієнт тертя для таких моношарів має бути нижчим ніж для смектичних гомокомпонентних моношарів C24 або C48. Справді, МЛТ-дослідження виявляє зниження коефіцієнта тертя у моношарах C24/C48 ($\mu_{k0}=0,39$), порівняно зі смектичними однокомпонентними моношарами C24 ($\mu_{k0}=0,48$), C48 ($\mu_{k0}=0,81$) та смектичними бікомпонентними моношарами C16/C34 ($\mu_{k0}=0,46$).

Для смектичних моношарів суміші C16/C34 значення коефіцієнту тертя має проміжне значення $\mu_{k0}=0,46$ між відповідними значеннями однокомпонентних моношарів C16 ($\mu_{k0}=0,21$) та C34 ($\mu_{k0}=0,62$). Оскільки

молекули C16 та C34 мають різний міграційний бар'єр, то зниження коефіцієнту тертя моношару C16/C34 у порівнянні з C34 викликано присутністю C16. Тоді як, збільшення коефіцієнту тертя моношару C16/C34 порівняно з C16 викликано присутністю C34. Зауважимо, що у випадку моношару C16/C34 аномального зниження тертя не спостерігається, оскільки він знаходиться у смектичному стані. Коефіцієнт тертя моношару бінарної суміші C16/C34 ($\mu_{k0}=0,46$) є близьким до коефіцієнту тертя моношару C24 ($\mu_{k0}=0,48$), водночас, параметр деформації моношарів C16/C34 ($\delta-\delta_0 = -0,014$) співпадає з моношарами C24.

4.2. Гідрофільність поверхонь Au(111), модифікованих моношарами тіолів

У дослідженнях гідрофільних властивостей поверхні Au(111), вкритої моношаром аліфатичних тіолів вибір молекул проведено за наступною логікою:

1. Для перевірки впливу кінцевої групи використані 11-меркаптоундеканова кислота (MUA, кінцева полярна група -COOH, рис. 4.1.а) та 11-меркаптоундеканол (MUOH, кінцева полярна група -OH, рис. 4.1.б) 1,4-бутандитіол (BDT, кінцева слабкополярна -SH група, рис. 4.1.в) та 1,9-нонандитіол (NDT, кінцева слабкополярна -SH група, рис. 4.1.г) та 1-додекантіол (DDT, кінцева неполярна -CH₃ група, рис. 4.1.д);
2. Для перевірки впливу довжини алкільного ланцюга використані: 1,4-бутандитіол (BDT, 4 атоми С у алкільному ланцюзі, $\sim 0,71\text{нм}$) та 1,9-нонандитіол (NDT, 9 атомів С у алкільному ланцюзі, $\sim 1,36\text{нм}$).

Вибір молекул є компромісом між прагненням до систематичності та їх комерційною доступністю.

Вплив кінцевої групи та довжини алкільного ланцюга

Дослідження гідрофільності виявляють, що величина крайового кута змочування (табл. 4.2) залежить від полярності кінцевої групи адсорбованих молекул. Максимальний кут змочування ($\sim 104^\circ$) спостерігається для поверхні, вкритої моношаром DDT. Гідрофобність моношарів DDT спричинена слабкою полярністю кінцевої CH₃-групи, внаслідок чого, когезійна взаємодія домінує над

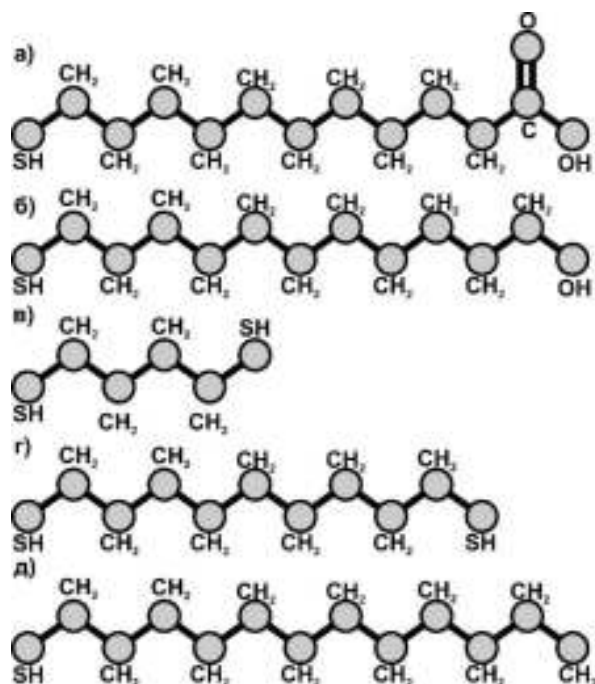


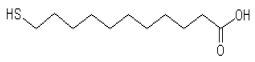
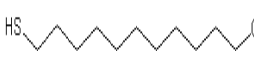
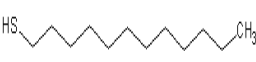
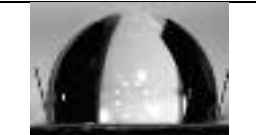
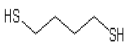
Рис. 4.1. Моделі: (а)-11-меркаптоундеканової кислоти; (б)-11-меркаптоундеканола; (в) - 1,4-бутандитіолу; (г) - 1,9-нонандитіолу; (д) - 1-додекантіолу.

адгезійною [135].

Найбільшу змочуваність мають поверхні з найбільш полярними термінальними -ОН та -COOH-групами. Крайові кути змочування моношарів MUA та MUOH становлять $\sim 25^\circ$ та $\sim 22^\circ$, відповідно.

Полярність SH-групи нижча, ніж у OH-групи, але вища, ніж у CH_3 -групи. Це пояснює той факт, що кути змочування для моношарів NDT та BDT є проміжним. Водночас, незважаючи на однакові термінальні групи, для моношарів BDT крайовий кут становить $\sim 47^\circ$, тоді як для моношарів NDT $\sim 68^\circ$. Така відмінність може бути обумовлена двома причинами. З одного боку, відомо, що в результаті взаємодії золота та органічних молекул відбувається гібридизація молекулярних орбіталей [137]. Тому термінальна SH-група коротшої молекули BDT за своїми фізико-хімічними властивостями може відрізнятися від аналогічної групи для NDT. З іншого боку, відмінність у гідрофільності може бути спричинена відмінністю у структурах. Відомо, що короткі тіоли можуть формувати частково впорядкований моношар [138, 139], що може мати відповідний вплив на змочуваність підкладки.

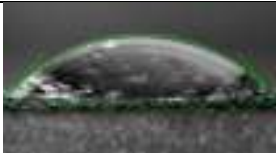
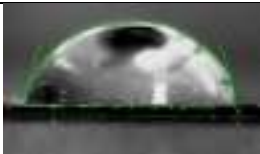
Таблиця 4.2. Крайовий кут змочування модифікованої тіолами поверхні Au(111) [136].

	Однакова довжина ланцюга. Різні функціональні групи		
скорочена назва молекули	MUA	MUOH	DDT
структурна формула			
фото зразка			
Кут змочування θ	25°	22°	104°
	Різна довжина ланцюга. Однакові функціональні групи		Контрольний зразок - Au(111)
скорочена назва молекули	BDT	NDT	
структурна формула			-
фото зразка			
Кут змочування θ	47°	68°	66°

Вплив часу функціоналізації

Для молекул аліфатичних дитіолів дослідження гідрофільних властивостей виявило неочікуваний ефект, а саме, зростання гідрофобності моношару при збільшенні часу експозиції підкладок Au(111) у розчині молекул (табл. 4.3). Коли час експозиції підкладок Au(111) у розчині молекул NDT складав ~30сек, значення крайового кута змочування становило ~68°. Тоді як, зі збільшенням часу експозиції до ~40хв значення крайового кута зростало до ~74°. Для молекул BDT з ростом часу витримки поверхня також збільшує свою гідрофобність. Однак, у разі цих молекул оцінити зростання крайового кута не виявляється можливим. Відтворюваність результатів дослідження гідрофільності поверхонь

Таблиця 4.3. Крайовий кута змочування модифікованої молекулами NDT та BDT поверхні Au(111) з різною експозицією у розчинах молекул.

скорочена назва	BDT	
структурна формула	<chem>HS-CH2-CH2-CH2-SH</chem>	
Час експозиції	30 сек	40хв
фото зразка		
Кут змочування θ	47°	50°
скорочена назва	NDT	
структурна формула	<chem>HS-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-SH</chem>	
Час експозиції	30 сек	40хв
фото зразка		
Кут змочування θ	68°	74°

підтверджувалась повторенням результату у 10 експериментах. У разі молекул BDT, досягнути такої відтворюваності не вдається, оскільки крайовий кут стохастично збільшувався від $\sim 1^\circ$ до $\sim 14^\circ$.

Підкладки функціоналізовані моношарами NDT досліджувались на здатність приєднувати до себе наночастинки Au. АСМ-дослідження виявляє, що здатність моношару приєднувати до себе НЧ також залежить від часу експозиції підкладок. АСМ-зображення підкладки (рис. 4.2.а), з часом експозиції ~ 30 сек, виявляє значну кількість яскравих сферичних плям, які відповідають НЧ. Поверхнева концентрація НЧ 360 шт/нм^2 , а їх розміри корелюють з розмірами НЧ у колоїдному розчині $\sim 17 \pm 1 \text{ нм}$ (вставка на рис. 4.2.а). Розташування НЧ не виявляє жодних місць переважної адсорбції. Довготривалі спостереження однієї і

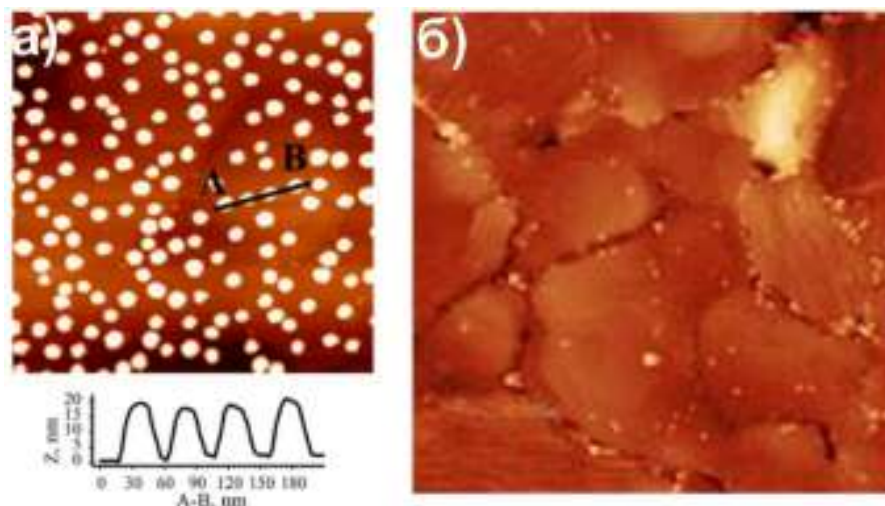


Рис. 4.2. АСМ-зображення НЧ Au, осаджених на функціоналізовану молекулами NDT поверхню Au(111). Час експозиції підкладки у розчині NDT: (а) – 30сек (Масштаб зображення $700 \times 700 \text{ нм}^2$); (б) – 40хв (Масштаб зображення $300 \times 300 \text{ нм}^2$). Вставка на рис(а) – переріз вздовж прямої АВ [140].

тієї ж ділянки виявляє, що положення та середня кількість НЧ у межах растру сканування залишаються майже постійними. Таке спостереження дозволяє вважати, що НЧ добре закріплені на моношарі. Зі збільшенням часу експозиції (та такому ж самому часу осадження НЧ) АСМ-зображення (рис. 4.2.б) виявляють значне послаблення приєднувальної здатності моношару NDT (до 5 шт/нм^2). Водночас, АСМ-зображення різних ділянок зразків дозволяють встановити, що НЧ переважно адсорбуються на дефектах.

Деградація здатності приєднувати НЧ моношарами NDT та BDT дозволяє зробити припущення про різну структуру моношарів у разі різного часу експозиції підкладок у розчині. Дійсно, СТМ-дослідження виявляють такі відмінності.

Вплив структури моношару

СТМ-зображення (рис. 4.3) виявляє, що молекули MUOH на поверхні Au(111) формують щіткові моношари з гексагональною ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ структурою. Кожна кінцева SH-група (яскраві плями на рис. 4.3.а) займає $\sim 0,25 \text{ нм}^2$, а середня відстань між ними $0,5 \pm 0,05 \text{ нм}$. Кожний атом сульфуру головних SH-груп адсорбований у еквівалентні «hollow» адсорбційні позиції.

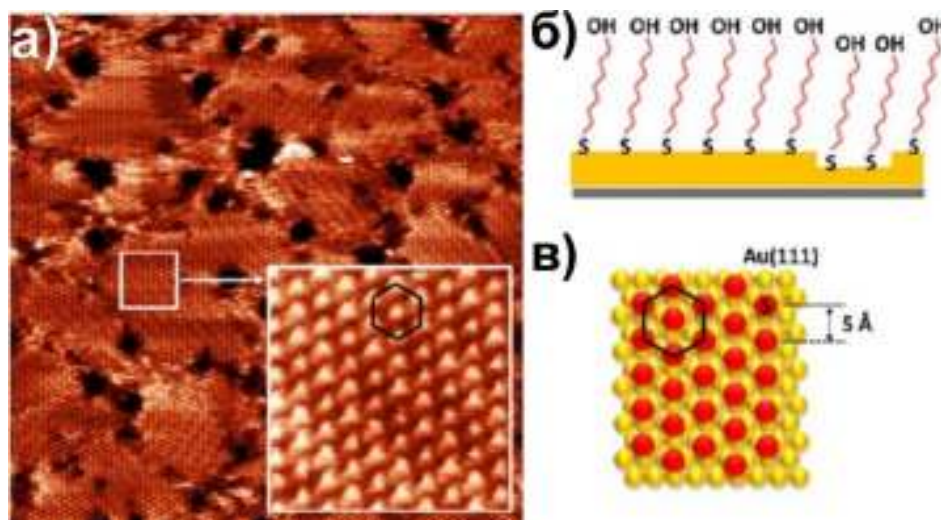


Рис. 4.3. (а) – СТМ-зображення ($45 \times 45 \text{ нм}^2$) моношару MUOH з гексагональною ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ структурою. Кожна яскрава пляма на вставці ($4,3 \times 4,3 \text{ нм}^2$) відповідає кінцевим ОН-групам. Відстань між плямами $\sim 5 \text{ \AA}$. Схематична модель пакування моношару MUOH на Au(111): (б) – вид збоку; (в) – вид зверху. [140]

Алкільні ланцюги молекул направлені від поверхні так, що кінцеві ОН-групи формують щільний шар, який зумовлює гідрофільний характер поверхні (кут змочування $\sim 22^\circ$). Схожі щіткові структури були виявлені і для моношарів MUA та DDT (тут не приведені). Довготривалі спостереження моношарів не виявляють змін у структурі сформованих моношарів з часом.

Щодо молекул дитіолів NDT та BDT, то СТМ-дослідження виявляє залежність структури моношару від часу. На рис. 4.4 представлено СТМ-зображення підкладок Au(111) функціоналізованих молекулами BDT (рис. 4.4.а) та NDT (рис. 4.4.б). СТМ-зображення виявляють моношари з рядковою структурою, у якій відстань між сусідніми рядами становить $\sim 1,5 \text{ нм}$.

Загалом, формування моношарів дитіолів з рядковою структурою можливо за недостатніх концентрацій молекул (моношари у «лежачій фазі») [46]. Водночас, і за достатніх концентрацій можливі плівки, у яких молекули закріплені обома кінцями на поверхні [141-143].

Оскільки сірка може адсорбуватися лише на «top», «bridge» або «hollow» адсорбційних позиціях поверхні Au (111), то адсорбція обох кінців молекул призводить до того, що молекули утворюють над поверхнею ряди (схематична

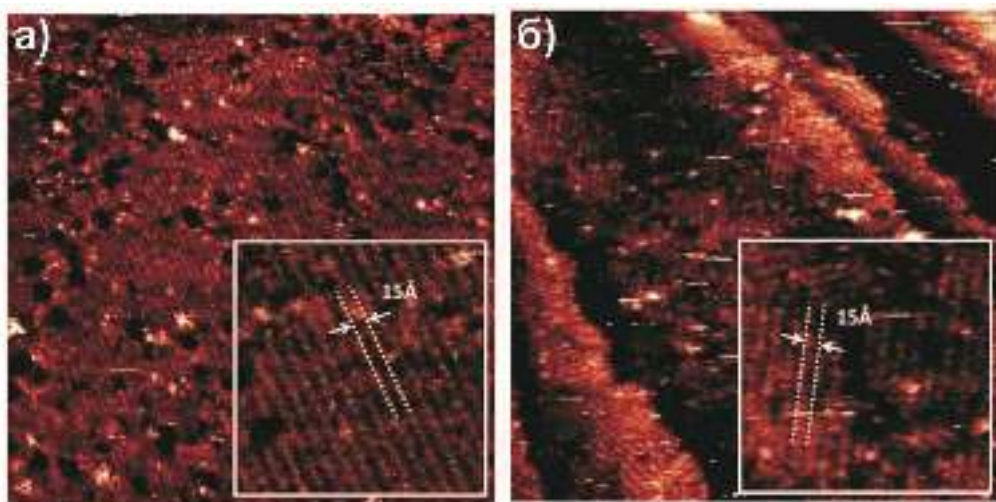


Рис. 4.4. СТМ-зображення ($90 \times 90 \text{ нм}^2$) моношару (а) – BDT та (б) – NDT на поверхні Au(111). Час експозиції підкладок у розчині молекул 40хв. [140]

модель для «hollow» позиції рис. 4.5).

В разі таких конфігурацій моношарів NDT відстань між сусідніми рядами має складати $\sim 1,14 \text{ нм}$, що є суттєво менше ніж $\sim 1,5 \text{ нм}$ на рис. 4.4, які були отримані експериментально. У разі молекул BDT (довжина молекули $\sim 0,713 \text{ нм}$), рядкова структура, утворена за рахунок приєднання обох кінців молекул, повинна мати ще менший період. І навіть якщо молекули NDT і BDT повністю розтягнуті, а їх алкільні ланцюги лежать на поверхні, то оціночне значення періоду рядків складає $2,0 \text{ нм}$ та $1,3 \text{ нм}$ відповідно. Отже, можна зробити висновок, що рядкова структура моношарів NDT та BDT спричинена не лежачою фазою молекул у моношарі.

Рядкова структура у моношарах NDT та BDT може бути спричинена димеризацією молекул шляхом утворення дисульфідних мостиків між термінальними SH-групами (рис. 4.6).

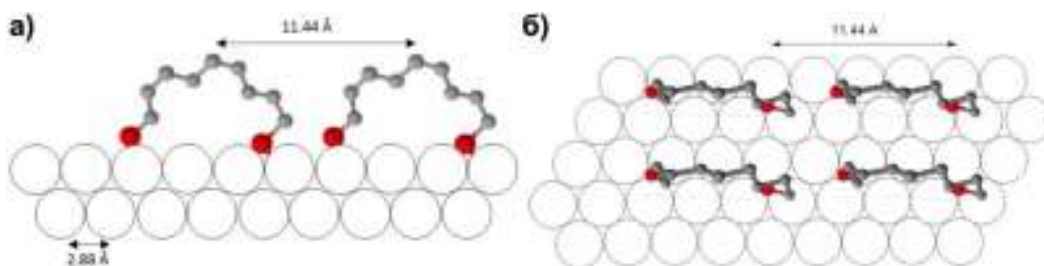


Рис. 4.5. Схематична модель пакування моношару NDT, у якому молекули приєднані обома кінцями до підкладки. (а) – вид збоку. (б) – вид зверху.

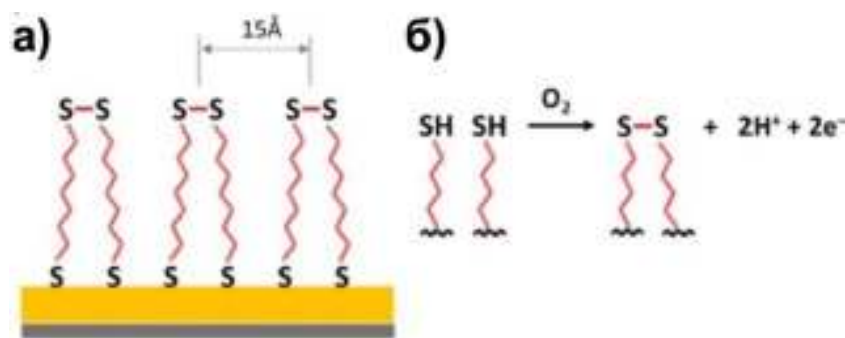


Рис. 4.6. (а) – схематична модель рядкової структури моношарів молекул дитіолів на поверхні Au(111). (б) – реакція димеризації молекул дитіолів. [140]

Утворення димерів узгоджується з періодом рядкової структури на СТМ-зображеннях. Крім того, димеризація молекул пояснює відмінність у гідрофільності моношарів NDT та BDT, а також деградацію гідрофільності з часом.

СТМ-зображення підкладок з різним часом експозиції при функціоналізації молекулами NDT виявляють, що площа доменів з рядковою структурою значно менша за площу неупорядкованої області на підкладці (рис. 4.7).

Спостереження рядкової структури, яка вкриває великі площини, передбачає процес самоорганізації, який починається з димеризації перших двох молекул та передбачає значну реорганізацію поверхні. Детектувати *in situ* перехід молекул у димеризований стан не виявилось можливим, навіть для підкладок з малим часом експозиції, що дозволяє стверджувати про старт

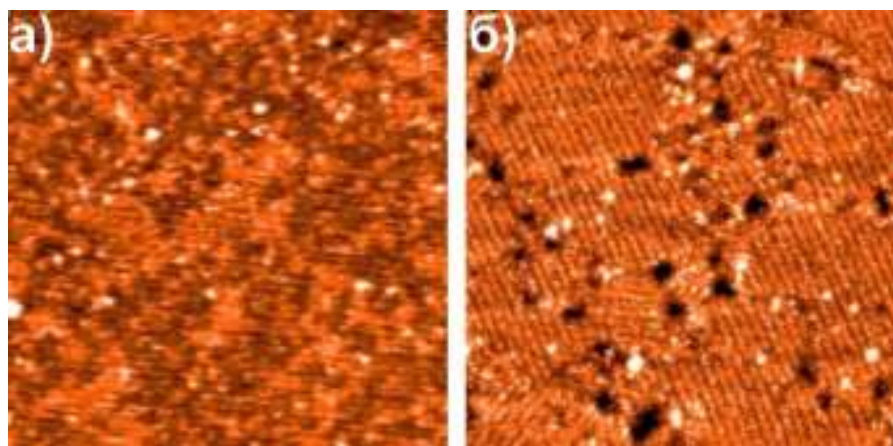


Рис. 4.7. СТМ зображення моношару NDT (70x70нм²). Час експозиції підкладки Au(111) у розчин молекул: (а) – 30сек; (б) – 40хв.

димеризації підчас експозиції підкладок у розчини.

У разі молекул BDT, доменами з рядковою структурою вкрита значно менша частина поверхні ніж у разі молекул NDT. Це пов'язано з тим, що моношари BDT мають доменну структуру з доменами двох радикально різних типів. У доменах першого типу молекули знаходяться у стоячій фазі та формують характерну для тіолів «щіткову» структуру з SH-групами вільними для окислення. У доменах другого типу молекули знаходяться у лежачій фазі, їх обидві SH-групи приєднані до поверхні, що унеможлиблює їх димеризацію.

Отже, значно менша частина моношару BDT має тенденцію до димеризації. Причиною цього є менша довжина молекул BDT порівняно з NDT і, як наслідок, слабкіша Ван дер Ваальсова взаємодія між алкільними ланцюгами молекул. Крім того, зменшення довжини алкільного ланцюга призводить, до стеричних обмежень, які зменшують діапазон значень кута нахилу молекул у моношарі.

Димеризація молекул пояснює деградацію гідрофільних властивостей моношару (пункт 4.2.3). У димеризованому моношарі вода (змочувальний агент) контактує з окисленими $-S-S-$ групами, тоді як, у відсутності димеризації контакт відбувається з неокисленими SH-групами. Оскільки, SS-групи менш полярні ніж SH-групи, то їх адгезія до води та в цілому гідрофільність димеризованого моношару менші. В свою чергу, збільшення часу реакції димеризації призводить до збільшення кількості окислених SS-груп, спричиняючи деградацію гідрофільних властивостей моношарів з часом.

Причина відмінності у гідрофільних властивостях моношарів NDT та BDT також криється у формуванні димеризованої рядкової структури моношару. Гідрофільність моношару молекул BDT визначається адгезійною взаємодією молекул води з чотирма різними функціональними групами: 1) CH_2 -групами алкільних ланцюгів молекул у лежачій фазі; 2) SH-групами недимеризованих молекул у стоячій фазі; 3) SS-групами димеризованих молекул та 4) CH_2 -групами алкільних ланцюгів димеризованих молекул. Тоді як, на гідрофільність моношару NDT впливають CH_2 - та SS- групи димеризованих молекул. Площа

димеризованої частки у моношарах NDT значно більша за загальну площу димеризованої частки та частки з молекулами у лежачій фазі у моношарах BDT. Таке співвідношення дозволяє зробити висновок, що зниження гідрофільності моношарів NDT, порівняно з моношарами BDT, спричинене збільшенням кількості CH_2 -груп, доступних для контакту з водою.

Наостанок зазначимо, що димеризація молекул може бути використана як інструмент для створення поверхонь з наперед визначеним ступенем покриття НЧ Au. Саме димеризація молекул спричинює деградацію з часом лінкерних властивостей (здатності приєднувати до себе НЧ Au) моношарів дитіолів, за рахунок зменшення кількості SH-груп здатних приєднувати до себе НЧ.

4.3. Висновки

1. Показано, що аномальне зниження тертя у нематичних моношарах бінарної суміші C24/C48 ($\mu_{k0} = 0,39$) порівняно з однокомпонентними моношарами C24 ($\mu_{k0} = 0,48$) та C48 ($\mu_{k0} = 0,81$) обумовлено пониженням міграційного бар'єру молекул у нематичних моношарах.

2. Виявлено залежність гідрофільних властивостей моношарів аліфатичних тіолів від кінцевої функціональної групи молекул. Збільшення полярності функціональних (OH->COOH->SH->CH₃-) груп призводить до підсилення змочуваності водою моношару.

3. Виявлено ефект деградації гідрофільних та лінкерних властивостей поверхонь функціоналізованих молекулами дитіолів за рахунок їх димеризації, яка викликана присутністю кисню.

4. Показана залежність гідрофільних властивостей моношарів дитіолів від довжини алкільних ланцюгів молекул. Встановлено, що зі зменшенням довжини алкільних ланцюгів молекул гідрофільність збільшується.

РОЗДІЛ 5

ТОНКІ ОРГАНІЧНІ ПЛІВКИ НА ПОВЕРХНЯХ НАНОЧАСТИНОК Au

Розділ присвячено дослідженню тонких органічних плівок на поверхнях сферичних наночастинок Au. У підрозділі 5.1 представлені результати дослідження стабілізуючих цитратних шарів навколо Au ядра, у підрозділі 5.2 – результати дослідження закономірностей адсорбції молекул аліфатичних тіолів на поверхнях НЧ.

5.1. Стабілізуючі цитратні шари

Нижче представлені результати дослідження компонентного складу та товщини стабілізуючих цитратних шарів зовнішньої оболонки ядра сферичних наночастинок Au, синтезованих методом Туркевича у воді та суміші вода/дейтерована вода.

СЕМ-зображення НЧ (рис. 5.1), синтезованих у H_2O (AuNr-H) та суміші H_2O/D_2O (AuNr-D) виявляють, що більша частина як AuNr-H (рис. 5.1.а), так і AuNr-D (рис. 5.1.б) мають сферичну форму з середнім діаметром НЧ $\sim 17,5$ нм та $\sim 18,6$ нм для AuNr-H та AuNr-D відповідно. Відхилення форми від сферичної мають $\sim 5\%$ НЧ.

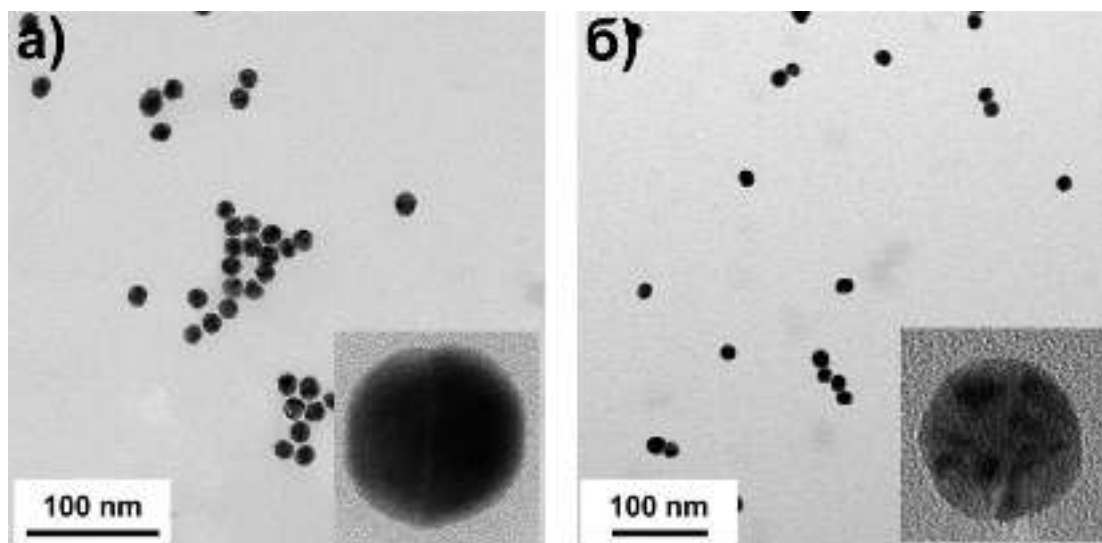


Рис. 5.1. СЕМ-зображення (а) – AuNr-H та (б) – AuNr-D. Вставка на рис. – збільшене зображення типової НЧ. [145]

УФ-вид спектри поглинання AuNp-H та AuNp-D (рис. 5.2) мають різницю у позиції та амплітуді піків поглинання локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР). Довжина хвилі, на яку припадає максимум поглинання, становить $\lambda_{max}=520,8\text{нм}$ та $\lambda_{max}=518,7\text{нм}$, а значення інтенсивності поглинання A складає $\sim 0,5$ та $\sim 0,57$, для AuNp-H для AuNp-D відповідно. Така різниця, як за амплітудою, так і за довжиною хвилі, може бути обумовлена відмінністю у розмірах і формі НЧ, а також відмінністю у діелектричній проникності середовища, що оточує НЧ [146].

Моделювання взаємодії електромагнітних хвиль з дрібними ($r < 20\text{нм}$) сферичними НЧ Au у електростатичному наближенні дозволяє отримати аналітичний вираз для оцінки оптичного поглинання A :

$$A = \frac{9}{\ln 10} \frac{2}{\lambda_0} * \varepsilon_m^{\frac{3}{2}} * V_0 * n * z * \frac{\text{Im}(\varepsilon)}{|\varepsilon + 2\varepsilon_m|^2} \quad (5.1)$$

λ_0 — довжина хвилі, що падає на НЧ; V_0 — об'єм НЧ; ε — комплексна відносна діелектрична проникність золота; ε_m — діелектрична проникність середовища, що оточує НЧ; z — довжина оптичного шляху хвилі.

Варіювання розмірів НЧ (діапазон діаметрів $15\text{--}19\text{нм}$, рис. 5.3.а) показує, що амплітуда піків поглинання ЛППР лінійно зростає зі збільшенням діаметру НЧ (вставка на рис. 5.3.а). Однак, теоретична залежність поглинання $A(d)$ від діаметру НЧ, передбачає, що зростання діаметру з $17,5\text{нм}$ до $18,6\text{нм}$ має спричинити збільшення амплітуди на $\sim 8\%$ (вставка рис. 5.3.а). Така невідповід-

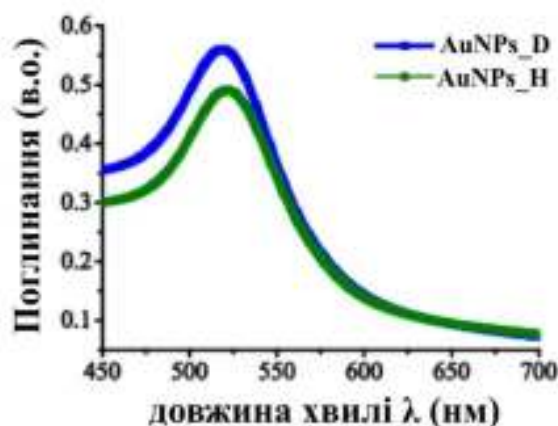


Рис. 5.2. УФ-вид спектри поглинання AuNp-H (зелена лінія) AuNp-D (синя лінія).

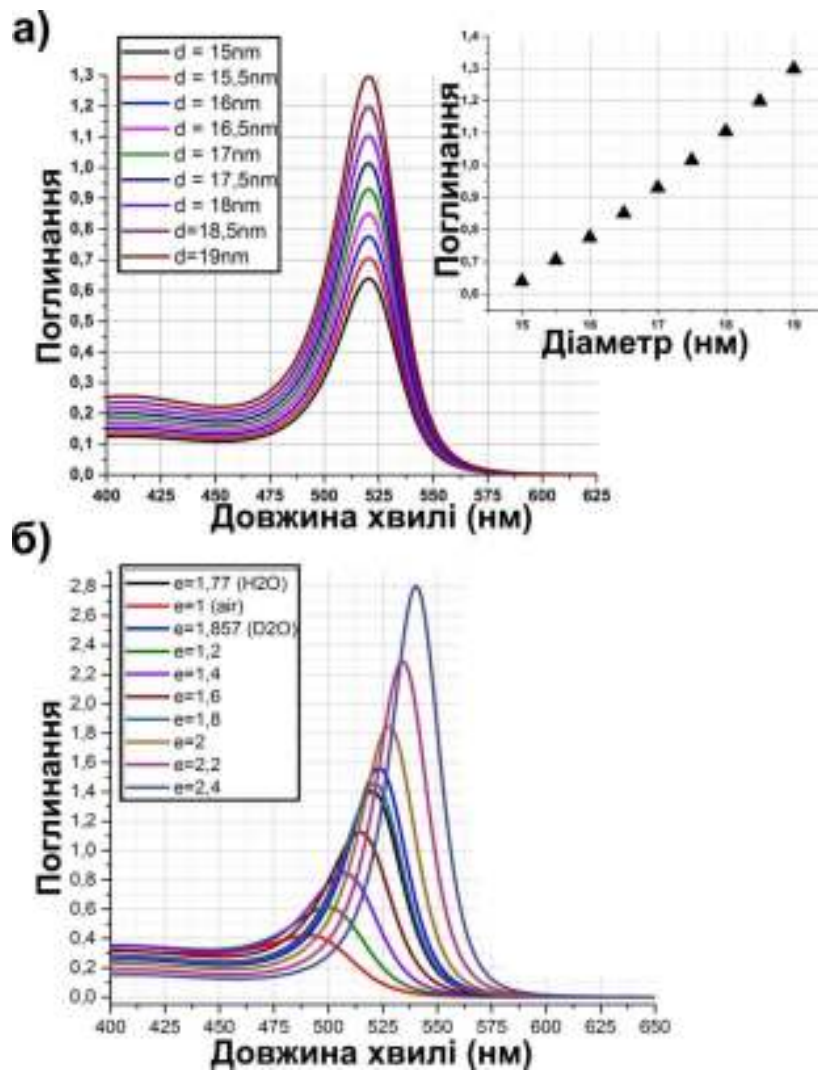


Рис. 5.3. Спектри поглинання сферичних НЧ Au, отримані в результаті розрахунку за формулою (5.1). Результат варіювання (а) – діаметру; (б) – діелектричної проникності оточуючого НЧ середовища. Вставка на малюнку (а) – залежність амплітуди піків поглинання ЛППР від діаметру НЧ. [145]

ність теоретичних спектральних ліній експериментальним свідчить про наявність додаткового впливу форми НЧ та/або діелектричної проникності оточуючого середовища ϵ_m .

Результат розрахунків впливу діелектричної проникності ϵ_m на позицію максимуму поглинання ЛППР представлено на рис. 5.3.б. Як видно, збільшення ϵ_m у діапазоні від 1 до 2,4, (H₂O $\epsilon_m = 1,77$, D₂O $\epsilon_m = 1,85$, повітря $\epsilon_m = 1,0$), спричинює поступовий ріст амплітуди піку поглинання ЛППР. Однак, поряд з ростом амплітуди, спостерігається червоний зсув довжини хвилі максимуму поглинання (λ_{max}), який протирічить блакитному зсуву на експериментальних

УФ-вид спектрах (рис. 5.2). Отже, різниця у поглинанні світла між AuNr-H і AuNr-D може бути пояснено врахуванням впливу частки НЧ, з відмінною від сферичної форми (~5% НЧ).

СЕМ-зображення (рис. 5.4) AuNr-H і AuNr-D, з відмінною від сферичної формою, виявляють різницю у кристалографії НЧ. Так, для AuNr-D спостерігаються НЧ з декаедричною (рис. 5.4.а) та октаедричною (рис. 5.4.б) формами. Тоді як, для AuNr-Н спостерігаються НЧ з ікосаедричною (рис. 5.4.в) та кубооктаедричною (рис. 5.4.г) формами. Як відомо, ефективність поглинання світла (інтенсивність або амплітуда піку поглинання ЛППР) та величина синього зсуву довжини хвилі, на яку припадає максимум поглинання поступово збільшуються для нанокристалів Au у наступній послідовності: сфера → ікосаедр → декаедр → кубооктаедр [146]. Отже, відмінність у УФ-вид спектрах поглинання AuNr-H та AuNr-D спричинена вкладом одразу трьох відмінностей: (і) розмірів НЧ; (іі) діелектричної проникності навколишнього середовища; (ііі) форми НЧ. Зауважимо, що незважаючи на значний вплив цих відмінностей на оптично індуковані коливання електронної густини НЧ, це не впливає на компонентний склад органічних цитратних шарів, що стабілізують металічне ядро AuNr-H та AuNr-D.

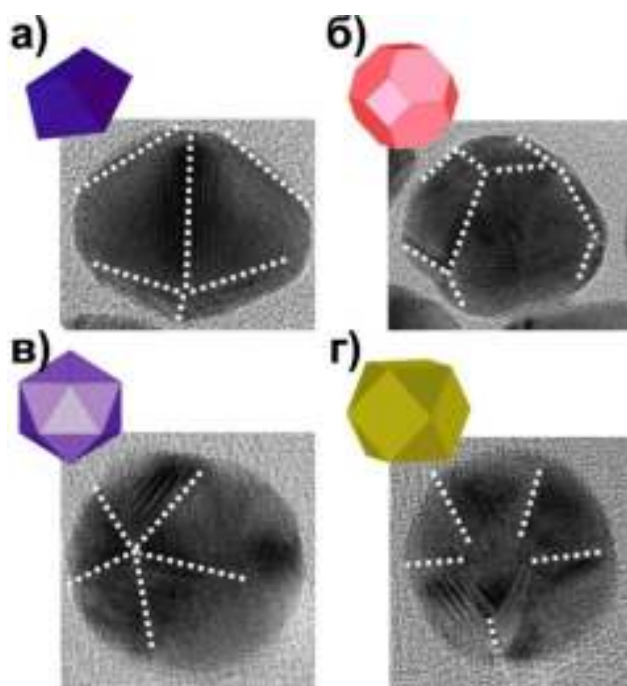


Рис. 5.4. СЕМ-зображення AuNr-D з (а) – декаедричною; (б) октаедричною формою та AuNr-H з (в) – ікосаедричною (г) – кубооктаедричною формою. [145]

Вплив ізотопного заміщення на структуру цитратних шарів досліджено методом малокутового розсіювання нейтронів (МРН). Криві нейтронного розсіювання (НР-криві) та відповідні профілі щільності довжини розсіювання (SLD-профілі) представлені на рис. 5.5. Контраст між щільністю довжини розсіювання золота ($\rho=4,510^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) та кремнієвої підкладки ($\rho=2,0310^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) забезпечує чутливість кривих відбивної здатності до малих варіацій у SLD-профілях на інтерфейсах. Теоретична модель, яка апроксимує експериментальні НР-криві (рис. 5.5.а), розглядає два напівбезмежних середовища (повітря-кремнієва підкладка) та інтерфейс між ними (НЧ Au). Крім того, вона включає шар SiO_2 товщиною 1,5 нм ($\rho=3,2410^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). SLD-профілі (рис. 5.5.б), отримані в результаті моделювання кривих відбивної здатності, виявляють, що товщина інтерфейсу (НЧ Au) складає $\sim 18 \text{ нм}$ та $\sim 23 \text{ нм}$ у разі AuNp-D та AuNp-H відповідно. Перехідний шар між інтерфейсом та повітрям має значну шорсткість ($\sim 7 \text{ нм}$), що є типовим для шаруватих структур з колоїдних частинок, осаджених на поверхні. Той факт, що шорсткість шару AuNp-H трохи вища означає, що частинки у такому разі починають формування другого шару, який не розрізняється на SLD-профілях, але вносить вклад у основний перехідний шар. Відмінність SLD-профілів (AuNp-D порівняно з AuNp-H) свідчить про інкорпорацію молекул D_2O у структуру цитратної оболонки AuNp-D. Це впливає з того факту, що щільність довжини розсіювання шару AuNp-D ($1,4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) вища за щільність

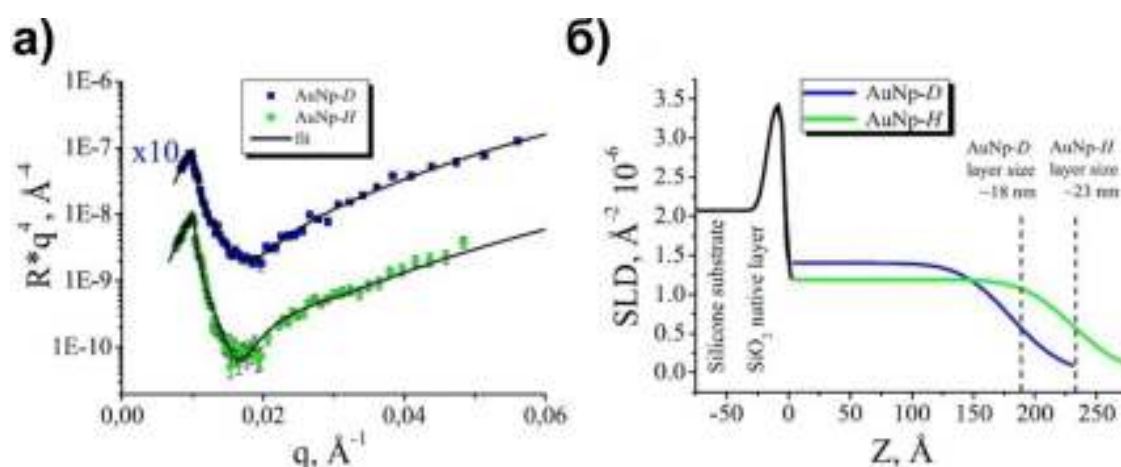


Рис. 5.5. (а) – НР-криві AuNp-H та AuNp-D, осаджених на поверхню кремнію. Суцільні лінії – модельні криві; (б) – відповідні SLD профілі. [145]

довжини розсіювання шару AuNr-H ($1,2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Більш того, оскільки НЧ осаджені на кремнієву підкладку та висушені, то можна стверджувати, що стабілізуюча оболонка з інкорпорованими молекулами води залишається стабільною навіть після висушування НЧ на поверхні підкладки. Характер сил, які стимулюють включення води у цитратну оболонку не зрозумілі, але їхня величина перевищує кілька кТ.

Для оцінки товщини цитратного шару, у розділі 2 було запропоновано шарувату структуру (рис. 2.2). АСМ-зображення такої шаруватої структури (рис. 5.6.а) виявляє щільне покриття кремнієвої підкладки наночастинками Au. Оціночна товщина шару AuNr-H складає $\sim 20,22 \text{ нм}$ та являє собою суму діаметру AuNr-H ($\sim 17,5 \text{ нм}$) та подвоєної довжини молекули NDT ($\sim 1,36 \text{ нм}$). Отже, перевищення рівня у $\sim 20 \text{ нм}$ на перерізах висот АСМ-зображень (рис. 5.6.б) ідентифікує утворення другого шару з AuNr-D. Зазначимо, що щільне пакування AuNr-H відрізняється від щільного пакування сфер за рахунок дії сил відштовхування між НЧ [146, 147], в результаті чого, існують зазори різних розмірів між AuNr-H, які в процесі формування другого шару заповнюються AuNr-D, де це можливо. Отже, AuNr-D можуть займати різні адсорбційні місця

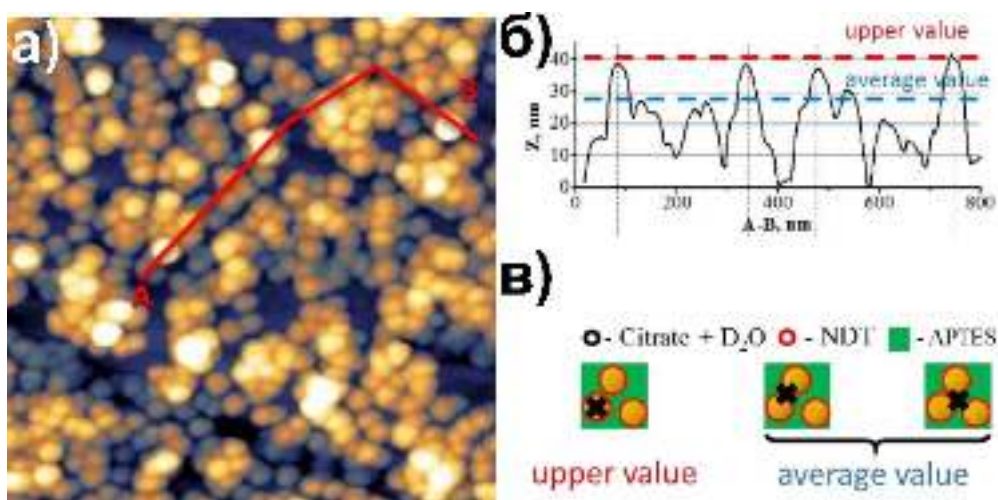


Рис. 5.6. (а) – АСМ-зображення функціоналізованої молекулами АPTES поверхні кремнію з осадженими на неї двошаровим ансамблем НЧ Au. Перший шар AuNr-H та другий шар AuNr-D пов’язані між собою через молекули NDT; (б) – профіль перерізу висот вздовж лінії А-В на рис. (а); (в) – схематична модель розташування НЧ другого шару AuNr-D відносно НЧ першого.

та проникати у перший шар AuNP-H, спричинюючи перекриття першого та другого шару НЧ, як схематично показано на рис. 5.6.в. Профілі перерізу висот на АСМ-зображеннях (рис. 5.6.б), виявляють, що максимальна товщина двошарового покриття складає $\sim 40\text{ нм}$ та визначається «top» адсорбційною позицією AuNP-D на комплексі AuNP-H/NDT (рис. 5.6.в). Максимальна товщина цього двошарового покриття є сумою діаметру AuNP-H ($17,5\text{ нм}$), подвоєної довжини молекули NDT ($1,36\text{ нм}$), діаметру AuNP-D ($18,6\text{ нм}$) та подвоєної товщини стабілізуючого шару AuNP-D. Отже, товщина цитратного шару AuNP-D складає $\sim 0,58\text{ нм}$. З іншого боку, товщина цитратного шару може буде оцінена за різницею між діаметрами AuNP-D, отриманими методами СЕМ ($\sim 18,6\text{ нм}$) та МНР ($\sim 18,0\text{ нм}$). Значення цієї різниці складає $\sim 0,6\text{ нм}$.

Отже, модифікація протоколу синтезу НЧ, яка полягає у використанні суміші $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ як середовища синтезу відкриває перспективи для дослідження методом МНР компонентного складу стабілізуючої зовнішньої оболонки металічного ядра НЧ. Модифікація протоколу методу синтезу Туркевича, дозволила встановити наявність молекул середовища синтезу (молекул H_2O) у цитратній оболонці навколо НЧ. Крім того, комбінація методів СЕМ та МНР, а також АСМ-дослідження двошарових ансамблів НЧ, дозволяє визначати товщину таких оболонок, зокрема у разі НЧ Au Туркевича ($r \sim 8\text{ нм}$) товщина шарів цитрату становить $\sim 0,6\text{ нм}$.

5.2. Адсорбція молекул аліфатичних тіолів

Молекули тіолів (зокрема аліфатичних) на «пласких» поверхнях Au(111) (поверхнях, отриманих із напорошених на субстрат плівок Au) можуть формувати високовпорядковані моношари з щітковою структурою [46]. В процесі формування такі моношари проходять чотири стадії (фази): 1) двомірного газу; 2) полосату («striped phase»); 3) проміжну; 4) щільноупаковану з щітковою структурою. Щільноупакований моношар з щітковою структурою, у разі адсорбції молекул із розчину, утворюється за концентрацій більших за $\sim 10^{-8}\text{ М}$. Водночас, кінетика впорядкування таких

моношарів залишається відкритим питанням. Так, автори варіюють час експозиції підкладок у розчинах молекул від декількох хвилин до декількох годин.

Встановлення закономірностей адсорбції молекул тіолів ускладнюються при переході від «пласких» до «не-пласких» поверхонь (поверхонь граней НЧ Au). Більш того, наявність у складі молекул функціональних груп, таких як COOH- , SH- , NH_2- створює нові проблеми та задачі у цьому напрямі. Нижче, представлені результати дослідження адсорбції молекул аліфатичних тіолів на наночастинках Au(111), а саме результати дослідження – агрегації колоїдних НЧ підчас адсорбції, зміни оптичних властивостей НЧ (зміни ЛППР), та кінетики адсорбції, на прикладі молекул амін-октан тіолу (АОТ, термінальна група NH_2- , рис. 5.7.а), додекантіолу (DDT, термінальна група CH_3- , рис. 5.7.б) меркаптогексадеканової кислоти (МНА, термінальна група COOH- , рис. 5.7.в) та колоїдних сферичних НЧ Au Туркевича ($r \sim 8 \text{ нм}$).

5.2.1. Агрегація наночастинок внаслідок адсорбції

Однією з проблем функціоналізації колоїдних НЧ є їхня агрегація, яка спричинена руйнуванням стабілізуючої оболонки. Принципово це стосується НЧ у водному середовищі. За функціоналізації цих НЧ молекулами, що розчиняються лише у спиртах, стабілізуюча оболонка руйнується як молекулами-функціоналізаторами, так і молекулами спирту.

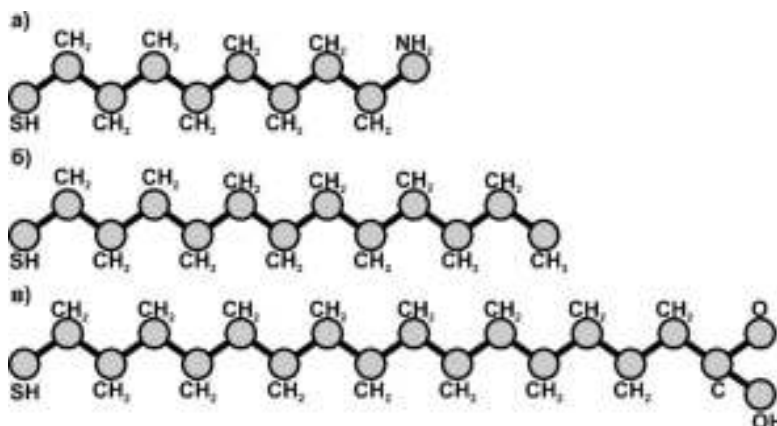


Рис. 5.7. Схематичне зображення вуглецевих ланцюгів молекул: (а) – амін-октантіолу (АОТ); (б) – додекантіолу (DDT); (в) – меркаптогексадеканової кислоти (МНА).

Для НЧ Au Туркевича середовищем синтезу є вода. Водночас, молекули АОТ, DDT та МНА розчиняються лише спиртами, зокрема етанолом. Тож, функціоналізація колоїдних НЧ Au Туркевича молекулами АОТ, DDT та МНА може призводити до агрегації НЧ. Однак, як показано нижче, використання суміші вода-етанол ($H_2O/EtOH$) як розчинника молекул дозволяє уникнути агрегації, спричиненої спиртом. Результати дослідження агрегації НЧ Au ($d=16nm$) в разі додавання до них суміші $H_2O/EtOH$ представлені на рис. 5.8.

УФ-вид спектри поглинання НЧ Au після додавання до них суміші $H_2O:EtOH$ (рис. 5.8) виявляють поведінку залежну від концентрації етанолу. Так, додавання до НЧ суміші вода-етанол у пропорції $H_2O:EtOH=9:1$ (5% етанолу у кінцевій суміші), призводить до зниження інтенсивності поглинання у ~ 3 рази. Амплітуда піку поглинання ЛППР становить $\sim 0,08$ у разі НЧ у воді, на противагу до $\sim 0,025$ у разі НЧ у воді з 5% етанолу). Крім того, спектральна лінія НЧ з 5% етанолу виявляє червоний зсув довжини хвилі, на яку припадає максимум поглинання ($\sim 519,7nm$ для НЧ у воді на противагу до $\sim 520,4nm$ для НЧ з 5% етанолу). Зниження інтенсивності поглинання спричинене зменшенням концентрації НЧ у кінцевій суміші. В свою чергу червоний зсув довжини хвилі максимуму поглинання зумовлено зміною діелектричної проникливості оточуючого НЧ середовища при додаванні етанолу.

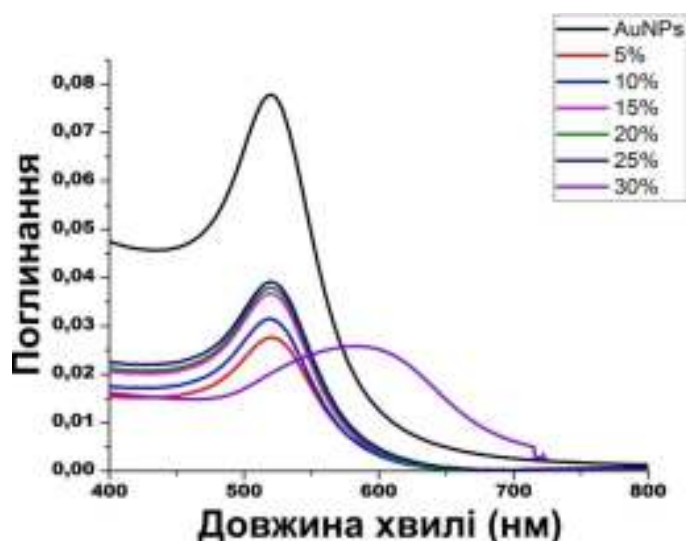


Рис. 5.8. УФ-вид спектри поглинання НЧ Au ($d=16nm$) після додавання до них суміші вода-етанол. На легенді до графіків представлена концентрація спирту у кінцевій суміші НЧ-вода-етанол. Товщина кювети спектрометру 1мм.

У разі збільшення кількості етанолу (до 25% у кінцевій суміші), на УФ-вид спектральних лініях спостерігається ріст інтенсивності поглинання. Водночас, довжина хвилі максимуму поглинання не змінюється. Подальше збільшення концентрації етанолу (до 30% у кінцевій суміші) спричинює агрегацію НЧ. Спектральна лінія уширюється так, що відділити окремі максимуми поглинання не виявляється можливим. Значення максимальної інтенсивності знижується до $\sim 0,025$, а довжина хвилі, яка йому відповідає становить $\sim 610\text{нм}$. Разом з тим колір розчину НЧ змінюється з яскраво малинового на фіолетовий.

Отже, додавання до сферичних НЧ Au ($d=16\text{нм}$) суміші вода-етанол не призводить до їхньої агрегації, якщо концентрація етанолу у кінцевому розчині НЧ-вода-етанол не перевищує 25%. З огляду на погану розчинність молекул АОТ, DDT та МНА у воді, в подальших експериментах як розчинник використовується суміш вода етанол у пропорції 1:1, тобто концентрація етанолу у кінцевій суміші НЧ-вода-етанол складає 25%.

Результати дослідження агрегації НЧ Au підчас адсорбції на них молекул АОТ, DDT та МНА у суміші вода-етанол (1:1) представлені на рис. 5.9.

Калібрувальні спектри поглинання (чорні спектри на рис.5.9.а-в), які відповідають суміші НЧ-вода-етанол мають один максимум поглинання, з довжиною хвилі $\lambda_{\text{max}} \sim 520,4\text{нм}$ та інтенсивністю $A \sim 0,11$. Водночас, УФ-вид спектри (рис. 5.9.а-в) сумішей НЧ-вода-етанол-молекули виявляють поведінку залежну від концентрації молекул.

Для молекул АОТ (рис. 5.9.а) за кількості молекул, достатньої для формування моношару, вигляд спектральних ліній дозволяє вважати, що агрегація НЧ відсутня. Зі збільшенням кількості молекул АОТ (до достатньої для моношару $\theta \sim 1,0$), спектри виявляють появу додаткового максимуму поглинання (фіолетовий спектр рис. 5.9.а). Його інтенсивність A та довжина хвилі λ_{max} складають $\sim 0,033$, $\sim 719,7\text{нм}$ (табл. 5.1), що відповідає сферичним НЧ радіусом $r \sim 300\text{нм}$. Такий яскраво виражений червоний зсув максимуму поглинання ми відноситься до формування агрегатів із НЧ, яке можна пояснити зв'язуванням НЧ між собою за рахунок формування —N=N— зв'язків

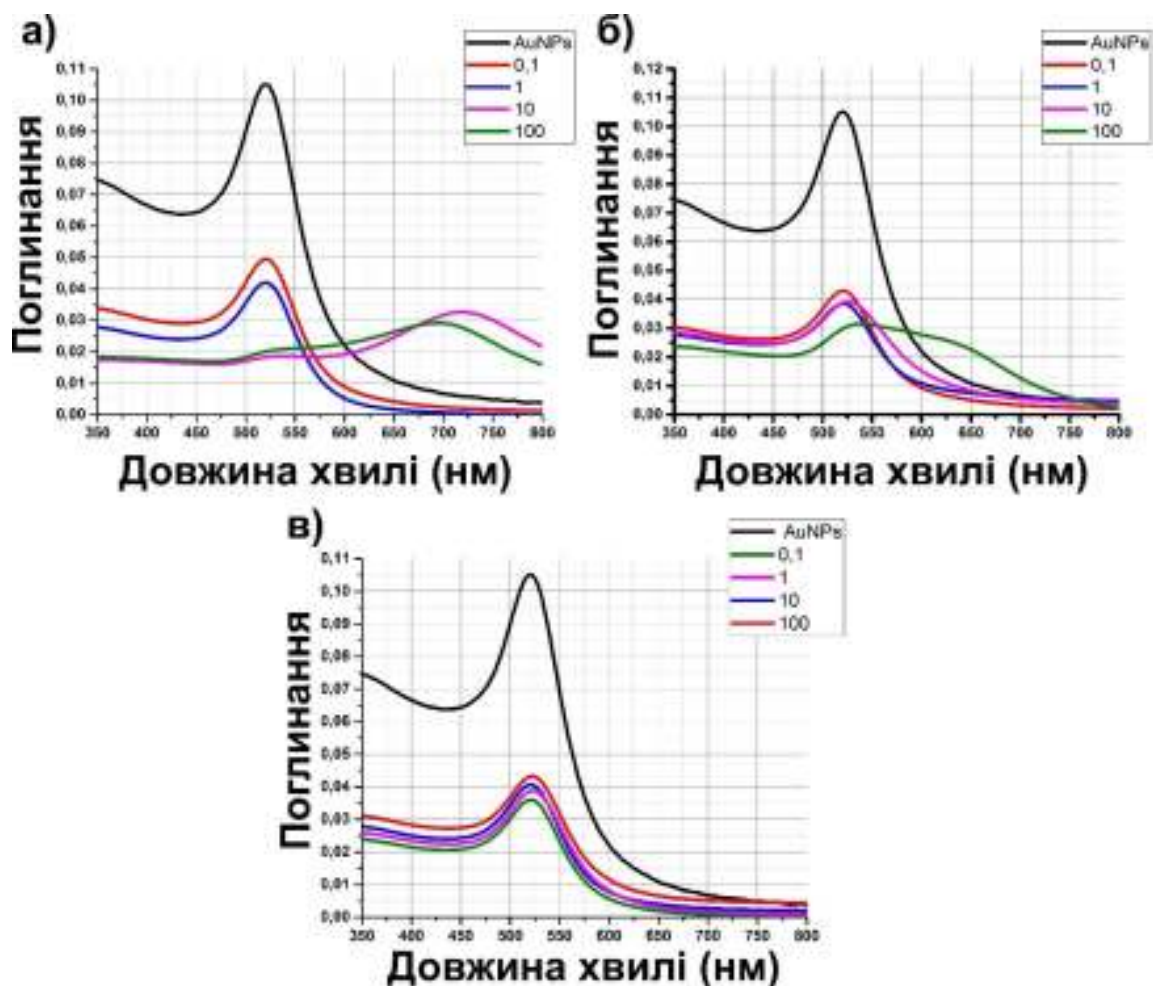


Рис. 5.9. УФ-вид спектри поглинання НЧ Au, на яких адсорбовані молекули (а) – АОТ, (б) – DDT, (в) – МНА. На легендах до графіків вказана частка покриття поверхні моношаром θ . Товщина кювети спектрометру 1 мм.

Таблиця 5.1. Значення інтенсивності і довжини хвилі максимуму поглинання НЧ Au, вкритих молекулами АОТ, DDT та МНА. θ – ступінь вкриття поверхні НЧ; A – інтенсивність максимуму поглинання; λ_{max} (нм) – довжина хвилі максимуму поглинання.

	АОТ		DDT		МНА	
θ	A	λ_{max} (нм)	A	λ_{max} (нм)	A	λ_{max} (нм)
AuNps	0,11	520,4	0,11	520,4	0,11	520,4
0,01 μ M	0,05	521,2	0,043	520,5	0,041	524,1
0,1 μ M	0,042	521,1	0,038	520,7	0,043	524,3
1 μ M	0,019	522,1	0,039	525,7	0,038	524,7
10 μ M	--	--	--	--	0,035	524,7

між NH_2 -групами адсорбованих молекул АОТ. Агрегація спостерігається і для НЧ з адсорбованими молекулами DDT (термінальна CH_3 -група, рис. 4.9.б). Коли кількість молекул достатня для формування 10 моношарів на поверхні НЧ спектрах спостерігається по одному максимуму поглинання. Однак, уширення спектральних ліній вже для $\theta \sim 1,0$ вказує на наявність незначної кількості агрегатів НЧ у розчині. Водночас подальше збільшення кількості молекул DDT ($\theta \sim 100,0$) радикально змінює форму та ширину спектральної лінії настільки, що виокремлення ЛППР піків не виявляється можливим, що є прямим доказом агрегації НЧ, про яку також свідчать випадіння осаду у розчинах та СЕМ-зображення НЧ на рис. 5.10.б.

Агрегація НЧ підчас адсорбції молекул DDT спричинена переходом від електростатичного відштовхування між НЧ з цитратною оболонкою до гідрофобного тяжіння між НЧ з моношарами DDT. Гідрофобне тяжіння між НЧ спричинене утворенням на їх поверхні щільноупакованого шару з неполярних термінальних CH_3 -груп (пункт 4.2). Цей щільноупакований шар визначає полярність в цілому НЧ, та призводить до невідповідності контакту води з неполярними НЧ, яка зумовлює сильне тяжіння НЧ одна до одної.

На відміну від адсорбції молекул АОТ та DDT, адсорбція молекул МНА (термінальна COOH -група) не спричинює агрегації НЧ. Так, УФ-спектри НЧ з адсорбованими плівками молекул МНА (рис. 5.9.в) не виявляють залежності

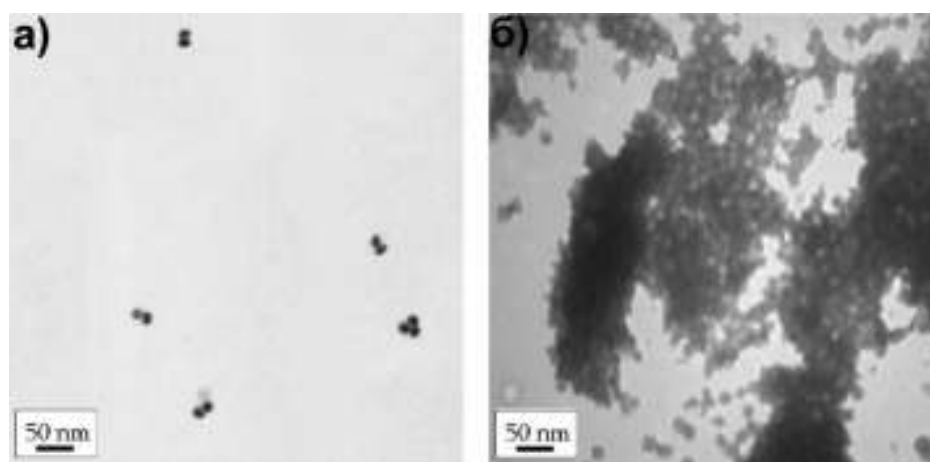


Рис. 5.10. СЕМ-зображення НЧ Au з адсорбованими на їх поверхні молекулами (а) – АОТ, (б) – DDT. Ступінь покриття поверхні $\theta < 1,0$.

форми спектрів від частки покриття поверхні. Проте, зі збільшенням цієї частки, спостерігається червоний зсув максимуму поглинання та зменшення його інтенсивності. При покриттях поверхні близьких до моношару $\theta \sim 1,0$ довжина хвилі, яка відповідає максимуму поглинання зсувається до $\lambda_{max} = 524,7 \text{ нм}$, водночас, інтенсивність поглинання зменшується до $A = 0,035$, порівняно з $A=0,011$ та $\lambda_{max} = 520,4 \text{ нм}$ для «чистих» НЧ (табл. 5.1).

Отже, дослідження агрегації колоїдних сферичних НЧ Au підчас адсорбції молекул АОТ, DDT та МНА виявляє залежність агрегації від частки покриття поверхні, для молекул АОТ ($-\text{NH}_2$ кінцева група) та DDT ($-\text{CH}_3$ кінцева група). Тоді як підчас адсорбції молекул МНА ($-\text{COOH}$ термінальна група) така залежність не спостерігається. Разом з тим, адсорбція молекул МНА спричинює зменшення інтенсивності поглинання та червоний зсув довжини хвилі максимуму інтенсивності. Для молекул АОТ та DDT, експериментальна оцінка червоного зсуву ускладнюється агрегацією НЧ. Тоді як, для молекул МНА, експериментальне значення червоного зсуву складає $\Delta\lambda \approx 4,3 \text{ нм}$. Водночас, це значення може бути оцінено теоретично.

5.2.2. Зміна оптичних властивостей

Поглинання будь-якого монодисперсного колоїда виражається формулою:

$$A = \frac{N C_{ext} z}{2,303} \quad (5.2)$$

де A – поглинання; N – кількість НЧ; z – довжина оптичного шляху хвилі (товщина кювети спектрометра); C_{ext} – переріз екстинкції, який дорівнює площі, яку блокує кожна частинка на шляху світла.

При постійній концентрації НЧ у розчині, вираз для відносної зміни поглинання ($\Delta A/A$) має вигляд:

$$\frac{A_{con} - A_0}{A_0} = \frac{\Delta A}{A} = \frac{C_{ext,con}}{C_{ext,0}} - 1 \quad (5.3)$$

індекс 0 – відноситься до не вкритих НЧ; індекс con – відноситься до НЧ з моношаром. Переріз екстинкції (C_{ext}) є сумою поглинання (C_{abs}) та відбиття (C_{sca}), які виражаються наступним чином:

$$C_{abs} = \frac{\pi^2 (d+2s)^3 n_{solv} \text{Im}(F(\varepsilon))}{\lambda} \quad (5.4)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\pi n_{solv}}{\lambda} \right)^4 (d + 2s)^6 |F(\varepsilon)|^2 \quad (5.5)$$

$$F(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_m)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + f(\varepsilon_c - \varepsilon_s)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_s)}{(\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + 2f(\varepsilon_s - \varepsilon_m)(\varepsilon_c - \varepsilon_s)} \quad (5.6)$$

ε_s - діелектрична проникність оболонки НЧ; ε_m - діелектрична проникність середовища; ε_c - діелектрична проникність НЧ.

Щоб знайти λ_{max} , необхідно максимізувати вираз для коефіцієнту екстинкції, прирівнявши знаменник (5.6) до нуля:

$$(\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + 2f(\varepsilon_s - \varepsilon_m)(\varepsilon_c - \varepsilon_s) = 0 \quad (5.7)$$

$$\varepsilon_c = -2\varepsilon_s \frac{\varepsilon_s(1-f) + \varepsilon_m(2+f)}{\varepsilon_s(1+2f) + 2\varepsilon_m(1-f)} = -2\varepsilon_s \frac{1-f\alpha_s}{1+2f\alpha_s} \quad (5.8)$$

Для переходу від діелектричної проникності ε_c до λ_{max} використаємо діелектричну функцію Друде [148]. Оскільки оболонка та середовище не поглинають, рівняння (5.8) відноситься до дійсної частини діелектричної константи (ε'), вираз для якої за моделлю Друде:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{(2\pi c/\lambda_p)^2}{(2\pi c/\lambda)^2 + \gamma^2} \quad (5.9)$$

λ_p – довжина хвилі коливань вільних електронів; c – швидкість світла у вакуумі; γ – коефіцієнт затухання

Апроксимуючи рівняння (5.9) отримуємо:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (5.10)$$

ε_∞ – міжзонний внесок у діелектричну функцію.

Різниця між діелектричними проникностями НЧ з моношаром та без:

$$\varepsilon_c + 2\varepsilon_m = \frac{\lambda_{max}^2}{\lambda_p^2} - \frac{\lambda_{max,0}^2}{\lambda_p^2} = -2\varepsilon_s \frac{\varepsilon_s(1-f) + \varepsilon_m(2+f)}{\varepsilon_s(1+2f) + 2\varepsilon_m(1-f)} \quad (5.11)$$

Замінюючи $g = 1 - f$, $\lambda_{max} = \lambda_{max,0} + \Delta\lambda \approx \lambda_{max,0}$, $\lambda^2 - \lambda_{max,0}^2 \approx 2\lambda_{max,0}\Delta\lambda$ отримуємо:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_p^2(\varepsilon_s - \varepsilon_m)g}{\lambda_{max,0}(1 + 2\alpha_s(1-g))} \quad (5.11)$$

Враховуючи, довжину хвилі коливань вільних електронів для Au $\lambda_p = 131\text{нм}$; діелектричну константу оболонки НЧ (моношару МНА) $\varepsilon_s \approx 4,5$ [148]; діелектричну константу середовища (суміші

вода:етанол=3:1) $\varepsilon_m \approx 1,82$ [149]; загальну частку НЧ разом з оболонкою $g = 1 - \left(\frac{d}{2s+d}\right)^3 = 1 - \left(\frac{8}{2*1,85+8}\right)^3 = 0,68$; поляризованість оболонки НЧ (моношару МНА) $\alpha_s \approx 0,0336$ отримуємо, що червоний зсув довжини хвилі максимуму поглинання НЧ при їх повному покритті моношаром МНА складає:

$$\Delta\lambda \approx 4,17 \text{ нм}$$

Отримане значення відрізняється від експериментального (<1%). Ця відмінність може бути пов'язана з похибкою експерименту та/або оціночним характером виразу (5.11), а також точністю експериментальних значень, що були використані для розрахунку $\Delta\lambda$. З огляду на отриману різницю, у дослідженнях кінетики адсорбції тіолвмісних молекул на поверхню НЧ Au кінець еволюції спектрів поглинання потрібно оцінювати з зупинкою еволюції одразу двох параметрів: екстенсивного – інтенсивності максимуму поглинання та інтенсивного – довжини хвилі максимуму поглинання.

5.2.3. Кінетика адсорбції

У дослідженнях кінетики адсорбції була проаналізована еволюція спектрів поглинання колоїдних НЧ Au, спричинена адсорбцією молекул МНА. Отримані залежності червоного зсуву довжини хвилі та інтенсивності максимуму поглинання розчинів НЧ Au від часу адсорбції молекул МНА, що дозволило отримати мінімально необхідну концентрацію молекул для утворення моношару з щітковою структурою, а також час формування цієї структури.

Типовий вигляд поверхні, яку утворюють УФ-вид спектральні лінії поглинання, представлено на рис. 5.11. Значення інтенсивності та довжини хвилі максимуму поглинання референтних спектрів наведені у табл. 5.2.

Характерною особливістю спектральних ліній (рис. 5.11.б) є різке збільшення інтенсивності поглинання, одразу після додавання до НЧ розчину молекул МНА. референтні УФ-вид спектри поглинання НЧ впродовж процесу адсорбції молекул МНА.

Цей стрибок інтенсивності супроводжується різким зсувом довжини хвилі

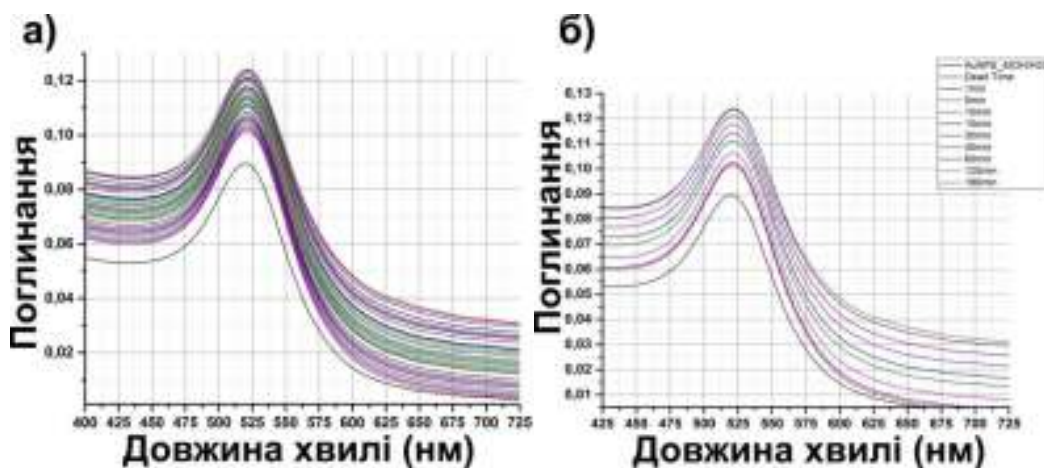


Рис. 5.11. (а) - типовий вигляд поверхні, утвореної УФ-вид спектрами під час адсорбції молекул МНА. (б) – референсні УФ-вид спектри поглинання НЧ під час процесу адсорбції молекул МНА.

максимуму поглинання у червонохвильову область (Dead_Time спектри на противагу до спектрів «чистих» НЧ рис. 5.11.б, табл. 5.2). Після такого різкого стрибка, УФ-вид спектри (рис. 5.11.б) виявляють поступове зростання довжини хвилі та інтенсивності максимуму поглинання зі збільшенням часу адсорбції. Залежності інтенсивності та довжини хвилі максимуму поглинання представлені

Таблиця 5.2. Значення довжини хвилі та інтенсивності максимуму поглинання УФ-вид спектрів НЧ впродовж адсорбції на їхній поверхні молекул МНА.

Час (хв)	$\theta \sim 0,1$ $1,49\mu M$		$\theta \sim 1,0$ $14,9\mu M$		$\theta \sim 10,0$ $149,0\mu M$		$\theta \sim 100,0$ $1,0mM$	
	λ_{max} (нм)	A	λ_{max} (нм)	A	λ_{max} (нм)	A	λ_{max} (нм)	A
НЧ/em	520,39	0,09	520,39	0,094	520,39	0,096	520,39	0,091
Dead_Time	521,44	0,102	523,68	0,102	523,88	0,110	524,26	0,145
10	521,92	0,111	523,99	0,104	524,16	0,113	524,49	0,147
15	522,03	0,114	524,04	0,105	524,23	0,114	524,54	0,147
30	522,22	0,118	524,17	0,105	524,29	0,115	524,62	0,149
45	522,35	0,121	524,26	0,104	524,42	0,117	524,62	0,149
60	522,55	0,121	524,31	0,104	524,42	0,117	524,62	0,149
120	522,65	0,124	524,47	0,104	524,42	0,117	524,62	0,149

на рис. 5.12.а та рис.5.12.б, відповідно. При концентраціях молекул ($\sim 1,49\mu\text{M}$), достатніх для формування десятої частки моношару ($\theta \sim 0,1$) спектральні лінії закінчують еволюціонувати через $\sim 120\text{хв}$ після додавання молекул МНА до НЧ. Остаточні значення довжини хвилі та інтенсивності максимуму поглинання складають $522,65\text{нм}$ та $0,124$, відповідно. Зважаючи на незначну частку покриття поверхні, можна вважати, що червоний зсув довжини хвилі максимуму поглинання не досяг свого максимального значення.

У разі концентрацій ($\sim 14,9\mu\text{M}$), достатніх для формування моношару ($\theta \sim 1,0$), час еволюції спектрів складає $\sim 120\text{хв}$, а остаточні значення довжини хвилі та інтенсивності складають $524,47\text{нм}$ та $0,104$, відповідно. Подальше збільшення концентрації молекул зменшує час еволюції спектрів до $\sim 45\text{хв}$ у разі концентрації $\sim 149,0\mu\text{M}$ ($\theta \sim 10,0$), та до $\sim 30\text{хв}$ у разі концентрації $\sim 1,0\text{мМ}$ ($\theta \sim 100,0$). Водночас, червоний зсув довжини хвилі максимуму поглинання становить $4,03\text{нм}$ у разі $\sim 149,0\mu\text{M}$ та $4,23\text{нм}$ у разі $\sim 1,0\text{мМ}$. Залежність часу еволюції УФ-вид спектрів від концентрації молекул МНА представлено на рис. 5.13. Така залежність може бути апроксимована експоненціальною функцією виду: $t = t_n - Ae^{-C/B}$, де t_n – час формування моношару, C – концентрація молекул МНА, A та B – константи. Апроксимація дозволяє

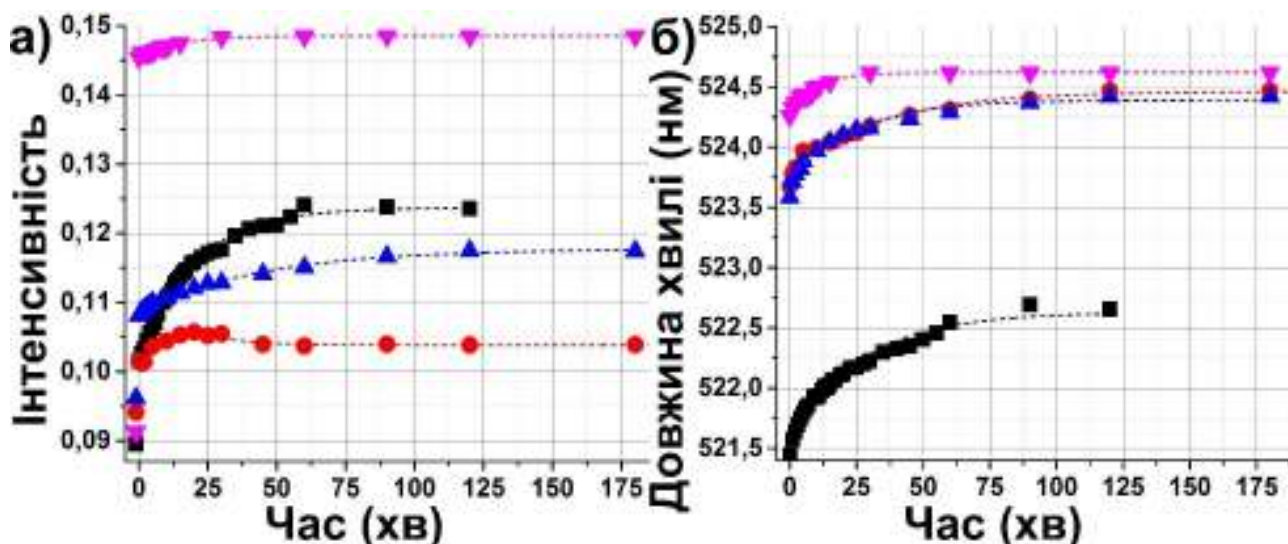


Рис. 5.12. Залежність від часу (а) – інтенсивності; (б) – довжини хвилі максимуму поглинання НЧ впродовж адсорбції на їхній поверхні молекул МНА. Частка покриття поверхні θ : чорні квадрати – $0,1$; червоні кружки – $1,0$; сині трикутники – $10,0$; пурпурові перевернуті трикутники – $100,0$.

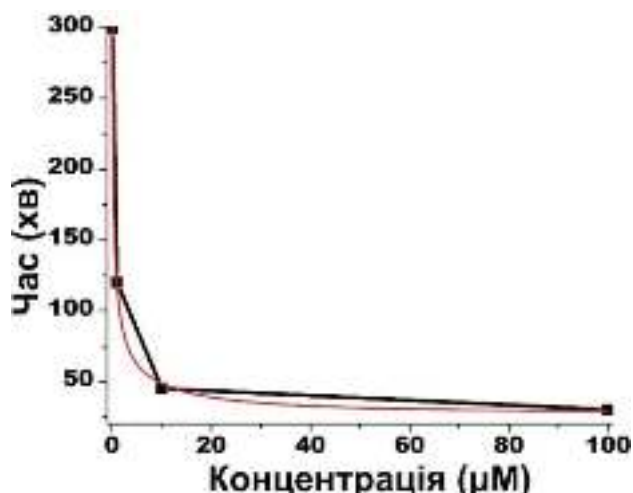


Рис. 5.13. Залежність часу еволюції УФ-вид спектрів від концентрації молекул МНА. Чорні квадрати – експериментальні точки. Червона лінія – експоненціальна залежність, яка апроксимує експериментальні точки.

встановити час, необхідний для формування моношару. Цей час складає $\sim 120 \text{ хв}$. Водночас мінімально необхідна концентрація для формування моношару складає $\sim 30 \mu\text{M}$.

5.3. Висновки

1. Встановлено, що зміна середовища синтезу сферичних НЧ Au з H_2O на суміш $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ спричинює зміну оптичних властивостей НЧ.
2. Методом малокотутового розсіювання нейтронів проведено аналіз встановлено, що цитратний шар наночастинок Туркевича містить у собі молекули води, у якій проводиться синтез.
3. Встановлено, що товщина стабілізуючої цитратної оболонки навколо сферичних НЧ Au ($r \sim 8 \text{ нм}$) складає $\sim 0,6 \text{ нм}$.
4. Показано, що адсорбція молекул з термінальними CH_3- і NH_2- групами спричинює агрегацію колоїдних НЧ, тоді як адсорбція молекул з термінальними $\text{COOH}-$ групами до агрегації не призводить.
5. Значення червоного зсуву $\Delta\lambda$ довжини хвилі максимуму поглинання локалізованого плазмонного резонансу колоїдних сферичних НЧ Au ($r \sim 8 \text{ нм}$) підчас адсорбції молекул меркаптогексадеканової кислоти (МНА, термінальна

група –COOH) становить $\Delta\lambda \sim 4,3 \pm 0,5$ нм.

6. Отримана емпірична залежність часу формування щільноупакованих щіткових моношарів від концентрації молекул. Встановлено, що мінімально необхідна концентрація для формування щіткового моношару складає $\sim 30\mu M$, тоді як час необхідний для його формування становить ~ 120 хв.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено аномалії пакування молекул октатетраконтану ($C_{48}H_{98}$) гексаконтану ($C_{60}H_{122}$) та гексадекану ($C_{16}H_{34}$) на атомно-гладенькій поверхні графіту, які проявляються у відхиленні орієнтації головних осей молекул від кристалографічного напрямку $\langle 100 \rangle$ підкладки. Формування аномальних косокутних пакувань пояснено стисканням моношарів під впливом поверхні графіту.

2. У моношарах $C_{60}H_{122}$ виявлено глобальну перебудову, яка супроводжується «зняттям» поверхневих напружень (релаксацією моношару).

3. На поверхні графіту отримані тверді ламелевидні моношари $C_{16}H_{34}$ при температурі, яка вища за температуру плавлення об'ємних кристалів $C_{16}H_{34}$. Експериментально встановлено температуру плавлення моношарів, яка становить $t = 24 \pm 0,5^\circ C$.

4. На поверхні графіту отримані впорядковані бінарні моношари з кратними довжинами молекул $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$. Характерною особливістю таких моношарів є наявність точкових дефектів, зумовлених вбудовую пар молекул $C_{16}H_{34}$ у ламелі $C_{34}H_{70}$. Дослідження динаміки молекул показують, що моношари $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ знаходяться у стані динамічної рівноваги з розчинником, в якому містяться молекули $C_{16}H_{34}$ і $C_{34}H_{70}$.

5. На поверхнях графіту та $Au(111)$ виявлено формування нематичної фази у бінарних моношарах $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$, $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$, $C_{24}H_{50}/C_{50}H_{102}$.

6. Для характеристики стабільності моношару введено *параметр стабільності* S , що характеризує ступінь його напруженості (стиском або розтягом). Показано, що параметр S немонотонно залежить від довжини молекули (номера n). Передбачення теоретичної моделі підтверджуються експериментальними результатами.

7. Проведено розрахунки *параметра стабільності* S моношарів бінарних сумішей $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$, $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$, $C_{24}H_{50}/C_{50}H_{102}$. Виявлено, що тип пакування визначається двома факторами: 1) несумірністю між періодом

алкільних ланцюгів молекул та періодом підкладки; 2) розбіжністю між подвоєною довжиною короткої молекули і довжини однієї довгої.

8. Експериментально виявлено залежність гідрофільних властивостей органічних плівок від хімічного складу, морфології та тривалості функціоналізації поверхні. Збільшення полярності функціональних ($\text{OH-} > \text{COOH-} > \text{SH-} > \text{CH}_3\text{-}$) груп призводить до підсилення змочувальних властивостей. Показано, що зі зростанням довжини алкільного ланцюга гідрофільність зменшується. Виявлено ефект збільшення з часом гідрофобності поверхні функціоналізованої SH- групами внаслідок їх димеризації, зумовленої атмосферним киснем.

9. Показано, що формування нематичної фази у моношарах бінарних сумішей алканів призводить до значного зменшення коефіцієнта тертя. Ефект пояснюється несумірністю алкільного ланцюга і підкладки.

10. Розроблено технологію синтезу наночастинок Au у дейтерованій воді (D_2O), що дає можливість за допомогою методу малокутового розсіювання нейтронів досліджувати структуру та морфологію стабілізуючого шару на поверхні НЧ. Вперше, методом малокутового розсіювання нейтронів проведено аналіз компонентного складу та оцінку товщини стабілізуючого цитратного шару сферичних НЧ золота. Показано, що стабілізуючий цитратний шар містить у собі молекули води, у якій проводиться синтез, а його товщина складає $\sim 1,25\text{ нм}$.

11. Отримані емпіричні залежності часу заміщення цитратного стабілізуючого шару НЧ золота молекулами аліфатичних тіолів від їх концентрації та типу функціональної групи. Встановлено, що коли концентрація є мінімально необхідною для формування моношару, то цей час складає $\sim 120\text{ хв}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Couto M.S., Liu X.Y., Meekes H., Bennema P. Scanning tunneling microscopy studies on nalkane molecules adsorbed on graphite // J. Appl. Phys. – 1994.–V.75,№1 – P. 627-629.
2. Rabe J., Buchholz S. Molecular structure and dynamics in monolayers of long-chain alkanes and alkyl-derivatives // Makromol. Chem. –1991.–V50, P. 261-268.
3. Rabe J., Buchholz S. Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite // Science. – 1991.–V.253, – P. 424–427.
4. Rabe J.P., Buchholz S., Askadskaya L. Scanning tunneling microscopy of several alkylated molecular moieties in monolayers on graphite // Synth. Met. – 1993.– V. 54. – P. 339-349.
5. Yackoboski K., Yeo Y.H., McGonigal G.C., Thomson D.J. Molecular position at the liquid/solid interface measured by voltage-dependent imaging with the STM // Ultramicroscopy – 1992.– V. 42-44. – P. 963-967.
6. Venkataraman B., Breen J.J., Flynn G.W. Scanning tunneling microscopy studies of solvent effects on the adsorption and mobility of triacontane/triacontanol molecules adsorbed on graphite // Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 6608 – 6619.
7. Askadskaya L., Rabe P. Anisotropic molecular dynamics in the vicinity of order-disorder transitions in organic monolayers // Phys. Rev. Lett. – 1992.– V.69,№9 – P. 1395-1398.
8. Chen Q., Yan H.-J., Yan C.-J., Pan G.-B., Wana L.-J., Wen G.-Y., Zhang D.-Q. STM investigation of the dependence of alkane and alkane (C₁₈H₃₈, C₁₉H₄₀) derivatives self-assembly on molecular chemical structure on HOPG surface // Surf. Sci. – 2008.–V.602, – P. 1256-1266.
9. Cyr D.M., Venkataraman B., Flynn G.W. STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface // Chem. Mater. – 1996.–V.8, – P. 1600-1615.

10. Endo O., Horikoshi T., Katsumata N., Otani K., Fujishima T., Goto H., Minami K., Akaike K., Ozaki H. Incommensurate Crystalline phase of n-Alkane Monolayers on Graphite (0001) // J. Phys. Chem. C. – 2011.– V.115. – P. 5720-5725.
11. Florio G.M., Werblowsky T.L., Ilan B., Muller T., Berne B.J., Flynn G.W. Chain-Length Effects on the Self-Assembly of Short 1-Bromoalkane and n-Alkane Monolayers on Graphite // J. Phys. Chem. C. – 2008.–V.112, №46 – P. 18067-18075.
12. Hentschke R., Askadskaya L., Rabe J. P. A simple model for dense phases of twodimensional hard rods and its application to mono and bidisperse alkanes physisorbed on graphite Surfaces // J. Chem. Phys. – 1992. – V.97, №9 – P. 6901-6909.
13. Lupkowski M., Maguire J.F. Surface-induced ordering of alkanes on graphite: scanning tunneling microscopy and molecular dynamics studies // Composite Interfaces – 1994.–V.2., №1 – P. 1-14.
14. McGonigal G.C., Bernhardt R.H., Thomson D.J. Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunneling microscope // Appl. Phys. Lett. – 1990.–V.57, №1. – P. 28-30.
15. McGonigal G.C., Bernhardt R.H., Yeo Y.H., Thomson D.J. Observation of highly ordered, two-dimensional n-alkane and n-alkanol structure on graphite // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1991.– V. 9, № 2. – P. 1107-1110.
16. Zhao M., Jianga P., Denga K., Yua A.-F., Haoc Y.-Z., Xiee S.-S., Sun J.-L. Insight into STM image contrast of n-tetradecane and n-hexadecane molecules on highly oriented pyrolytic graphite // Appl. Surf. Sci. – 2011.–V.1257. – P. 3243-3247.
17. Yang T., Berber S., Liu J., Miller G.P., Tománek D. Self-assembly of long chain alkanes and their derivatives on graphite // J. Chem. Phys. – 2008.–V.128, – P. 124709(1-8).
18. Hentschke R., Schurmann B.L., Rabe J. Molecular dynamics simulations of ordered alkane chains physisorbed on graphite // J. Chem. Phys. – 1992.– V. 96, № 8. – P. 6213-6216.

19. Bucher J.-P., Roeder H., Kern K. Thermally induced disorder and conformational defects of alkane monolayers on graphite // *Surf. Sci.* – 1993.– V.289. – P. 370-380.
20. Rabe J., Buchholz S. Direct observation of molecular structure and dynamics at the interface between a solid wall and an organic solution by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1991.– V. 66, № 16. – P. 2096-2099.
21. Cincotti S., Rabe J.P. Self-assembled alkane monolayers on MoSe₂ and MoS₂ // *Appl. Phys. Lett.* – 1993.–V.62,№26. – P. 3531-3533.
22. Giancarlo L.C., Fang H., Rubin S.M., Bront A.A., Flynn G.W. Influence of the Substrate on Order and Image Contrast for Physisorbed, Self-Assembled Molecular Monolayers: STM Studies of Functionalized Hydrocarbons on Graphite and MoS₂ // *J. Phys. Chem. B* – 1998.–V.102. – P. 10255-10263.
23. Marchenko A., Lukyanets S., Cousty J. Adsorption of alkanes on Au(111): possible origin of STM contrast at the liquid/solid interface // *Phys. Rev. B.* – 2002.– V.65,№4. – P.045414(1-5).
24. Marchenko A., Cousty J., Pham Van L. Magic length effects in the packing of n-alkanes adsorbed on Au(111) // *Langmuir.* – 2002. – V.18, №4. – P.1171-1175.
25. Marchenko A., Cousty J. C₆₀ self-organization at the interface between a liquid C₆₀ solution and a Au(111) surface // *Surface Science.* – 2002. – V.513. – P. 233-237.
26. Marchenko A., Cousty J. "Magic size" effect in the packing of n-alkanes on Au(111): evidence of lowered sliding force for molecules with specific length // *Wear* – 2003. – V.254. – P.941-944.
25. Marchenko A., Cousty J. Molecule Length-Induced Reentrant Self-Organization of Alkanes in Monolayers Adsorbed on Au(111) // *Phys. Rev. Lett.* – 2000.–V.84,№23 – P. 5363-5366.
26. Xie Z.X., Xu X., Tang J., Mao B. W. Reconstruction-Dependent Self-Assembly of n-Alkanes on Au(111) Surfaces // *J. Phys. Chem. B* – 2000. – V.2104. – P.11719-11722.

27. Zhang H.-M., Xie Z.-X., Mao B.-W., Xu X. Self-Assembly of Normal Alkanes on the Au (111) Surfaces// Chem. Eur. J. – 2004. – V.10. – P.1415-11422.
28. Morikawa Y., Ishii H., Seki, K. Theoretical study of n-alkane adsorption on metal surfaces Surfaces // Phys. Rev. B. –2004.– V.69,№4. – P. 041403(1-4).
29. Firment L. E., Somorjai G. A. Lowenergy electron diffraction study of the surface of thin crystals and monolayers of normal paraffins and cyclohexane on the Ag(111) crystal surface // J. Chem. Phys. – 1978.–V.69,№9 – P. 3940-3952.
30. Hosoi Y., Sakurai Y., Yamamoto M., Ishii H., Ouchi Y., Seki K. Structures of a film of the long-chain n-alkane n-C₄₄H₉₀ on a Cu(100) surface // Surf. Sci. – 2002. – V. 515. – P. 157-174.
31. Ocko B.M., Wu X.Z., Sirota E.B., Sinha S.K., Gang O., Deutsch M. Surface freezing in chain molecules: Normal alkanes // Phys. Rev. E – 1997.– V.55,№3. – P. 3164-3182.
32. Groszek A.J. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces // Proc. R. Soc. London. –1970.– V. 314, № 1519. – P. 473-498.
33. Liang W., Whangbo M.-H, Wawkuschewski A., Cantow H.-J., Magonov S.N. Electronic origin of scanning tunneling microscopy images and carbon skeleton orientations of normal alkanes adsorbed on graphite // Adv. Mat. – 1993.– V. 5, № 11. – P. 817-821.
34. Watel G., Thibaudau F., Cousty J. Direct observation of long chain alkane bilayer films on graphite by scanning tunneling microscopy // Surf. Sci. Lett. – 1993.– V. 281. – P. L297-L302.
35. Kelly K.F., Halas N.J. Determination of α and β site defects on graphite using C₆₀-adsorbed STM tips // Surf. Sci. – 1998. – V. 416. – P. L1095-L1089.
36. Hansen F.Y., Herwig K.W., Matthies B., Taub H. Intramolecular and Lattice Melting in n-Alkane Monolayers: An Analog of Melting in Lipid Bilayers // Phys. Rev. Lett. –1999.– V.83, № 12. – P. 2362-2365.
37. Diama A., Matthies B., Herwig K.W., Hansen F.Y., Criswell L., Mo H., Bai M., Taub H. Structure and phase transitions of monolayers of intermediate-length

n -alkanes on graphite studied by neutron diffraction and molecular dynamics simulation // J. Chem. Phys. – 2009.–V.131, – P. 084707(1-10).

38. Elbel N., Roth W., Giinther E., von Seggern H. STM imaging of coadsorption phenomena and molecular dynamics in mixed alcanol monolayers // Surf. Sci. –1994.–V.303, – P. 424-432.

39. Orwoll R., Flory P.J., Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of n-Alkanes // J. Am. Chem. Soc. – 2009.–V.131, – P. 084707(1-10).

40. Castro M. A., Clarke S.M., Inaba A., Thomas R.K., Arnold T. Preferential Adsorption from Binary Mixtures of Short Chain n-Alkanes; The Octane-Decane System // J. Phys. Chem. B –2001.–V.105. – P. 8577-8582.

41. Thibaudau F., Watel G., Cousty J. Scanning tunneling microscopy imaging of alkane bilayers adsorbed on graphite: mechanism of contrast // Surf. Sci. – 1993.–V.281. – P. L303-L307.

42. Cousty J., Pham Van L. Formation of partially demixed two-dimensional solid solutions from binary mixtures of n-alkanes with very different lengths // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – V.5. – P.599-6035.

43. Hibino M. Adsorption Behaviors of Mixed Monolayers of n-Alkanes at the Liquid–Solid Interface // Langmuir –2001.–V.105. – P. 8577-8582.

44. Xie Z.X., Xu X., Mao B.W., Tanaka K. Self-Assembled Binary Monolayers of n-Alkanes on Reconstructed Au(111) and HOPG Surfaces // Langmuir. – 2002. – V.18, №8. – P.3113-3116. 45.

45. Tamada K., Ishida T., Knoll W., Fukushima H., Colorado R., Graupe M., Lee T.R. (2001). Molecular packing of semifluorinated alkanethiol self-assembled monolayers on gold: Influence of alkyl spacer length // Langmuir – 2001. – V.17, №6. – P.1913-1921.

46. Tao N.J., Electron transport in molecular junctions // Nature Nanotechnology – 2006. – V.1. – P.173-181.

47. Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers // Progr. in Surf. Sci. – 2000. – V.65. – P.151-256.

48. Smith R.K., Lewis P.A., Weiss P.S. Patterning self-assembled monolayers // *Progr. in Surf. Sci.* – 2004. – V.75. – P.1-68.
49. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology // *Chem. Rev.* – 2005. – V.105. – P.1103-1169.
50. Raigoza A.F., Webb L. J., // *J. Am. Chem. Soc.*, – 2012. – V.134. – P. 19354–19357
51. Battaglini N., Qin Z., Campiglio P., Repain V., Chacon C., Rousset S. Lang P. Directed Growth of Mixed Self-Assembled Monolayers on a Nanostructured Template: a Step toward the Patterning of Functional Molecular Domains // *Langmuir* – 2012. – V.28, №42. – P. 15095–15105.
52. Noh J., Hara M. Molecular-scale growth processes of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) // *RIKEN Rev.* – 2001. – V. 38. – P.49-51.
53. Vericat C., Vela M.E., Benitez G.A., Carrob P., Salvarezza R.C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P.1805-1834.
54. Poirier G.E., Tarlov M.J., Rushmeier H.E. Two-dimensional liquid phase and the $p \times \sqrt{3}$ phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – P. 3383-3386.
55. Poirier G.E. Mechanism of formation of Au vacancy islands in alkanethiol monolayers on Au(111) // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 2019-2026.
56. Wano H., Uosaki K. In situ real-time monitoring of the reductive desorption process of self-assembled monolayers of hexanethiol on Au(111) surfaces in acidic and alkaline aqueous solutions by scanning tunneling microscopy // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 8224-8228.
57. K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll Surface phase behavior of n-alkanethiol self-assembled monolayers adsorbed on Au(111): an atomic force microscope study // *Langmuir*. – 1997. – V. 13, № 6. – P. 1558- 1566.
58. Noh J., Hara M. Final phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) // *Langmuir*. – 2002. – V. 18, № 6. – P. 1953-1956.

59. Hsieh M.-H., Chen C.-H. Scanning tunneling microscopy observation of butanethiol self-assembled monolayers on Ag underpotential deposition modified Au(111) // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, № 4. – P. 1729-1733.
60. Barrena E., Ocal C., Salmeron M. Evolution of the structure and mechanical stability of self-assembled alkanethiol islands on Au(111) due to diffusion and ripening // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111, № 21. – P. 9797- 9802.
61. Barrena E., Palacios-Lidon E., Munuera C., Torrelles X., Ferrer S., Jonas U., Salmeron M., Ocal C. The role of intermolecular and molecule-substrate interactions in the stability of alkanethiol nanosaturated phases on Au(111) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 385-395.
62. Poirier G.E. Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au(111) // *Langmuir*. – 1999. – V. 15, № 4. – P. 1167-1175.
63. Ulman A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96, № 4. – P. 1533-1554.
64. Schwartz D.K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2001. – V. 52. – P. 107-137.
65. De Renzi V., Di Felice R., Marchetto D., Biagi R., del Pennino U., Selloni A. Ordered (3×4) high-density phase of methylthiolate on Au (111) // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V. 108, № 1. – P. 16-20.
66. Li F., Tang L., Gao J., Zhou W.-C., Guo Q. Adsorption and Electron-Induced Dissociation of Ethanethiol on Au(111) // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, №30. – P. 11115–11120.
67. Gao J., Li F., Guo Q. Mixed Methyl- and Propyl-Thiolate Monolayers on a Au(111) Surface // *Langmuir*. – 2013. – V. 29, №35. – P. 11082–11086.
68. Maksymovych P., Sorescu D.C., Jordan K.D., Yates J.T. Collective Reactivity of Molecular Chains Self-Assembled on a Surface // *Science* – 2008. – V.322, №5908. – P. 1664–1667.
69. Voznyy O., Dubowski J.J., Yates Jr J.T., Maksymovych P. The Role of Gold Adatoms and Stereochemistry in Self-Assembly of Methylthiolate on Au(111) *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131. – P. 12989–12993.

70. Maksymovych P., Sorescu D.C., Yates Jr J.T. Gold-Adatom-Mediated Bonding in Self-Assembled Short-Chain Alkanethiolate Species on the Au(111) Surface // *Phys. Rev.* – 2006. – V.97, №14. – P. 146601(1-3).
71. Maksymovych P., Yates Jr J.T. Au Adatoms in Self-Assembly of Benzenethiol on the Au(111) Surface // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130, №24. – P. 7518–7519.
72. Tang L., Li F., Zhou W.-C., Guo Q. The structure of methylthiolate and ethylthiolate monolayers on Au(111): Absence of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ phase // *Surf. Sci.* – 2012. – V.606, №5-6. – P. L31–L35.
73. Chaudhuri A., Lerotoli T.J., Jackson D.C., Woodruff D.P., Dhanak V. Local Methylthiolate Adsorption Geometry on Au(111) from Photoemission Core-Level Shifts // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102, № 12. – P. 126101(1-4).
74. Chidsey C.E.D., Liu G.-Y., Rowntree P. Scoles G. Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V.91, №7. – P. 4421-4423.
75. Guo Q., Li F. Self-assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces: resolving the complex structure at the interface by STM // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2014. – V.16. – P. 19074-19090.
76. Jadzinsky P.D., Calero G., Ackerson C.J., Bushnell D.A., Kornberg R.D. Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution // *Science* – 2007. – V.318, №5849 – P. 430-433.
77. Rojas-Cervellera V., Giralt E., Rovira C. Staple Motifs, Initial Steps in the Formation of Thiolate-Protected Gold Nanoparticles: How Do They Form? // *Inorg. Chem.* – 2012. – V.51, №21 – P. 11422–11429.
78. Ning C., Xiong X., Wang Y., Li J., Wang J. Probing the electronic structure and chemical bonding of the “staple” motifs of thiolate gold nanoparticles: $\text{Au}(\text{SCH}_3)_2^-$ and $\text{Au}_2(\text{SCH}_3)_3^-$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V.14. – P. 9323–9329.

79. Tang L., Li F., Guo Q. Complete Structural Phases for Self-Assembled Methylthiolate Monolayers on Au(111) // J. Phys. Chem. C– 2013. – V.117, №41.– P21234–21244.
80. Chaudhuri A., Jackson D.C., Lerotholi T.J., Jones R.G., Lee T.L., Detlefs B Woodruff D.P. Structural investigation of Au(111)/butylthiolate adsorption phases // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V.12.– P 3229–3238.
81. Bhushan B. Handbook of Nanotechnology. Chapter 25 // Springer Berlin Heidelberg. – 2010. – 21p.
82. Schrader, M.E., Loeb, G.I. Modern Approaches to Wettability, // Plenum Press, New York–1992.–434p.
83. Zisman W.A., Friction, durability and wettability properties of monomolecular films on solids, in Friction and Wear// Davies, R. (Ed.), Elsevier, Amsterdam – 1959. P.110-148.
84. Schilardi P.L., Dip P., dos Santos C.P.C., Benítez G.A., Fonticelli M.H., Azzaroni O., Salvarezza R.C. Electrochemical deposition onto self-assembled monolayers: new insights into micro- and nanofabrication // Chem. Eur. J.–2006.– V.12.–P.38–49.
85. Kim, H.I., Koini, T., Lee, T.R., and Perry, S.S. Systematic studies of the frictional properties of fluorinated monolayers with atomic force microscopy: comparison of CF₃- and CH₃-terminated groups // Langmuir.–1997.–V.13.–P.7192–7196.
86. Kim, H.I., Graupe, M., Oloba, O., Koini, T., Imaduddin, S., Lee, T.R., and Perry, S.S. Molecularly specific studies of the frictional properties of monolayer films: a systematic comparison of CF₃-, (CH₃)₂CH-, and CH₃-terminated films // Langmuir.–1999.–V.15.–P. 3179-3185.
87. Burshtain D., Mandler D. The effect of surface attachment on ligand binding: studying the association of Mg²⁺, Ca²⁺ and Sr²⁺ by 1-thioglycerol and 1,4-dithiothreitol monolayers // Phys. Chem. Chem. Phys. –2006.–V.8.–P.8158-8164.
88. Laibinis P.E., Whitesides G.M., Allara D.L., Tao Y.T., Parikh A.N., Nuzzo R.G. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled

monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold // J. Am. Chem. Soc. –1991.–V.113. –P. 7152–7167.

89. Graupe M., Takenaga M., Koini T., Colorado R. Jr., Lee T.R. Oriented surface dipoles strongly influence interfacial wettabilities // J. Am. Chem. Soc. –1999. –V.121. –P. 3222–3223.

90. Biebuyck H.A., Bain C.D., Whitesides G.M., Comparison of organic monolayers on polycrystalline gold spontaneously assembled from solutions containing dialkyl disulfides or alkanethiols // Langmuir –1994.–V.10. –P.1825–1831.

91. Walczak, M.M.; Chung, C.; Stole, S.M.; Widrig, C.A.; Porter, M.D. Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces. J. Amer. Chem. Soc. -1991. –V.113. –P.2370–2378.

92. Wang Z., Chen J., Oyola-Reynoso S., Thuo M. The Porter-Whitesides Discrepancy: Revisiting Odd-Even Effects in Wetting Properties of n-Alkanethiolate SAMs // Coatings 2015, 5, 1034-1055; doi:10.3390/coatings5041034

93. Vasko A.A., Braun O.M., Marchenko O.A., Naumovets A.G. Magnetic Levitation Tribometer: A Point-Contact Friction // Tribol. Lett. –2018.–V.66, №2–P.74(5pp).

94. Nakano M., Miyake K. Effects of Structure on the Tribological Properties of Organic Self-Assembled Molecular Layers // Tribology Online –2013. –V.8, №5. –P.295-302. DOI 10.2474/trol.8.295.

95. Cheng H., Hu Y. Influence of chain ordering on frictional properties of self-assembled monolayers (SAMs) in nano-lubrication // Adv. Colloid Interface Sci. -2012. –V.171–172.-P.53–65.

96. Mikulski P.T., Harrison J.A. Packing-Density Effects on the Friction of n-Alkane Monolayers // J. Am. Chem. Soc. -2001.–V.123.-P.6873-6881

97. Schönherr H., Vancso G.J. Tribological properties of self-assembled monolayers of fluorocarbon and hydrocarbon thiols and disulfides on Au(111) studied by scanning force microscopy // Mater. Sci. Eng. C -1999.-V.8-9.-P.243–249.

98. Qiana L., Tianb F., and Xiao X. Tribological properties of self-assembled monolayers and their substrates under various humid environments // Tribol. Lett. -2003.-V.15, №3.-P.169–176.
99. Summers A.Z., Iacovella C.R., Billingsley M.R., Arnold S.T., Cummings P.T., McCabe C. Influence of Surface Morphology on the Shear-Induced Wear of Alkylsilane Monolayers: Molecular Dynamics Study // Langmuir. -2016.-V.32,-P.2348–2359.
100. Serway R.A., Beichner R.J. Physics for Scientists and Engineers -5th edn. Saunders College Publishing, Orlando, FL (2000).
101. Carpick R.W., Salmeron M. Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy // Chem. Rev. -1997.-V.97. –P.1163-1194.
102. Link S., El-Sayed M. A. Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanoparticles // Annu. Rev. Phys. Chem. -2003.-V.54.-P.331–366.
103. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. -1951.-V.11.-P.55-75.
104. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a twophase Liquid-Liquid system // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1994.-V.7.-P.801-802.
105. Häkkinen H. The gold-sulfur interface at the nanoscale // Nat. Chem. -2012.-V.4.-P.443-455.
106. Sperling R.A., Rivera Gil P., Zhang F., Zanella M., Parak, W.J. Biological applications of gold nanoparticles // Chem. Soc. Rev. -2008.-V.37.-P.1896–908.
107. Daniel M.-C., Astru, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology // Chem. Rev. -2004.-V.104.-P.293-346.
108. Saha K., Agasti S., Kim C., Li X., Rotello V. Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing // Chem. Rev. -2012.-V.112.-P.2739–2779.

109. Colangelo E., Comenge J., Paramelle D., Volk M., Chen Q., Lévy R. Characterizing Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles // *Bioconjugate Chem.* -2017.-V.28.-P.11–22.
110. Aubin-Tam M.-E., Hamad-Schifferli K. Structure and function of nanoparticle–protein conjugates // *Biomed. Mater.* -2008.-V.3-P.34001.
111. Aubin-Tam M.-E., Hwang W., Hamad-Schifferli K. Site-directed nanoparticle labeling of cytochrome // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2009.-V.106,№11-P.4095–4100.
112. Schulz F., Vossmeier T., Bastús N. G., Weller H. Effect of the Spacer Structure on the Stability of Gold Nanoparticles Functionalized with Monodentate Thiolated Poly(ethylene glycol) Ligands // *Langmuir.* -2013.-V.29.-P.9897-9908.
113. Belsey N.A., Shard A.G., Minelli C. Analysis of protein coatings on gold nanoparticles by XPS and liquid-based particle sizing techniques // *Biointerphases.* -2015.-V.10.-P.19012.
114. Comenge J., Puentes, V.F. The Role of PEG Conformation in Mixed Layers: From Protein Corona Substrate to Steric Stabilization Avoiding Protein Adsorption // *Sci. Res.* -2015.-V.0,№0.-P.1-10. DOI: 10.14293/S2199-1006.1.SOR-MATSCI.A0Z6OM.v1
115. Falabella J.B., Cho T.J., Ripple D.C., Hackley V.A., Tarlov M.J. Characterization of gold nanoparticles modified with single-stranded DNA using analytical ultracentrifugation and dynamic light scattering // *Langmuir.* -2010.-V.26.-P.12740-12747.
116. Jadzinsky P.D., Calero G., Ackerson C.J., Bushnell D.A., Kornberg R.D. Structure of a thiol monolayer-protected gold nanoparticle at 1.1 Å resolution // *Science* -2007.-V.318.-P.430-433.
117. Azubel M., Koivisto J., Malola S., Bushnell D., Hura G.L., Koh A.L., Tsunoyama H., Tsukuda T., Pettersson M., Hakkinen H., et al. Electron microscopy of gold nanoparticles at atomic resolution // *Science* -2014.-V.345.-P.909-912.

118. Comenge J., Puentes V. F. The Role of PEG Conformation in Mixed Layers: From Protein Corona Substrate to Steric Stabilization Avoiding Protein Adsorption // *Sci. Res.* -2015.-V.0.-P.1-10.
119. Tagliazucchi M., Blaber M.G., Schatz G.C., Weiss E.A., Szleifer I. Optical Properties of Responsive Hybrid Au Polymer Nanoparticles // *ACS Nano* -2012.-V.6.-P.8397-8406.
120. Scheffer A., Engelhard C., Sperling M., Buscher W. ICP-MS as a new tool for the determination of gold nanoparticles in bioanalytical applications // *Anal. Bioanal. Chem.* -2008.-V.390.-P.249-252.
121. Templeton A.C., Hostetler M.J., Kraft C.T., Murray R.W. Reactivity of Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules: Steric Effects // *J. Am. Chem. Soc.* -1998.-V.120.-P.1906-1911.
122. Binning G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 49, № 1. – P. 57-60.
123. Torres E, Blumenau A.T., Biedermann P.U. Steric and chain length effects in the (radical(3)x radical(3))R30 degrees structures of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) // *Chem. Phys. Chem.* -2011.-V.12.-P.999-1009
124. Avdeev M.V., et al., Neutron time-of-flight reflectometer GRAINS with horizontal sample plane at the IBR-2 reactor: Possibilities and prospects // *Crystallography Reports*, -2017.-V.62,№6.-P.1002-1008.
125. Nelson A., Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT // *J. Appl. Cryst.* -2006.-V.39,№2.-P.273-276.
126. Gibson QH. Rapid mixing: stopped flow. In: Kustin K, editor. *Fast reactions*, vol. 16. New York: Academic; 1969. p. 187–228.
127. Herwig K.W., Matthies B., Taub H. Solvent Effects on the Monolayer Structure of Long n-Alkane Molecules Adsorbed on Graphite // *Phys. Rev. Lett.* -1995.-V.75,№17.-P.3154-3157.
128. Mamdouh W., Uji-i H., Ladislaw J.S., Dulcey A.E., Percec V., De Schryver F.C., De Feyter S. Solvent Controlled Self-Assembly at the Liquid-Solid Interface Revealed by STM // *J. Am. Chem. Soc.* -2006.-V.128.-P.317-325.

129. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия –Изд. АН СССР.-1955.-365с.
130. Beyer H., Muller M, Schimmel T. Monolayers of graphite rotated by a defined angle: hexagonal superstructures by STM // Appl. Phys. A. – 1999. – V. 68. – P. 163-166.
131. Frank F.C., Van der Merve J.H. One-dimensional dislocations. I.Static theory. II.Misfitting monolayers and oriented overgrowth.//Proc. Roy. Soc. A –1949.–V.198,№1052.– P.205-216, P.216-225.
132. Raut J.S., Fichthorn K.A. Diffusion mechanism of shorty-chain alkanes on metal substrates: unique molecular features // J. Chem. Phys. -1998.-V.108,№4. – P.1626-1635.
133. Jin R.Y., Song K., Hase W.L. Molecular dynamics simulations of the structures of alkane/hydroxylated α -Al₂O₃ (0001) interfaces // J.Chem.Phys.B. -2000.-V.104.-P.2692-2701.
134. Vasko A.A., **Kutsenko V.Ye.**, Marchenko A.A., Braun O.M., Lowering of friction in monolayers of mixed alkanes //Tribol.lett.–2019.-V.67,№2.–P.49(1-7pp).
135. Devi J.M. A simulation study on the thermal and wetting behavior of alkane thiol SAM on gold (111) surface // Prog. Nat. Sci. – 2014. – V. 24.–P.405–414.
136. Снегір С.В., **Куценко В.Є.**, Лопатіна Я.Ю., Муха Ю.П., Єременко Г.М., Марченко О.А.. Гідрофілізація поверхні Au(111), функціоналізованої алкан тіолами // Хімія, фізика та технологія поверхні.–2016.–Т.7,№2.–С.167–174.
137. Matsuda K., Irie M. Diarylethene as a photoswitching unit // J. Photochem. Photobiol. -2004.-V.5.-P.169-182.
138. Liu Y.-F., Lee Y.-L. Adsorption characteristics of OH-terminated alkanethiol and arenethiol on Au(111) surfaces // Nanoscale -2012.-V.4.-P. 2093-20100.
139. Tera'n Arce F., Vela M.E., Salvarezza R.C., ArviaA.J. Complex Structural Dynamics at Adsorbed Alkanethiol Layers at Au(111) Single-Crystal Domains // Langmuir. -1998.-V.14,№25.-P.7203-7212.

140. **V.Y. Kutsenko**, Y.Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O.A. Marchenko, O. Pluchery, S.V. Snegir Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles // Nanotechnology.–2017.–V.28,№23.–P.235603(8pp).
141. Leung T.Y.B, Gerstenberg M.C., Lavrich D.J., Scoles G., Schreiber F., Poirier G.E. 1,6-Hexanedithiol Monolayers on Au(111): A Multitechnique Structural Study // Langmuir -2000.-V.16,№2.-P.549–61.
142. Kestell J., Abuflaha R., Garvey M., Tysoe W.T. Self-Assembled Oligomeric Structures from 1,4-Benzenedithiol on Au(111) and the Formation of Conductive Linkers between Gold Nanoparticles // J. Phys. Chem. C -2015.-V.119,№40.-P.23042–51.
143. Cavallini M., Bracali M., Aloisi G., Guidelli R. Electrochemical STM Investigation of 1,8-Octanedithiol Self-Assembled Monolayers on Ag(111) in Aqueous Solution // Langmuir -1999.-V.15,№8.-P.3003–3006.
144. Ojea-Jimenez I., Romero F.M., Bastus N.G., Puentes V. Small gold nanoparticles synthesized with sodium citrate and heavy water: insights into the reaction mechanism // J. Phys. Chem. C. -2010.-V.114,№4.-P.1800-1804.
145. **V. Y. Kutsenko**, O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, O.A. Marchenko, L.A. Bulavin, S.V. Snegir. Isotope effect in heavy/light water suspensions of optically active gold nanoparticles // Applied Nanoscience.–2018.–DOI:10.1007/s13204-018-0792-y.
146. Louis C, Pluchery O Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology - Imperial College Press London -2012.-394p.
147. Bartkowiak D., Merk V., Reiter-Scherer V., Gernert U., Rabe J.P., Kneipp J., Kemnitz E. Porous MgF₂-over-gold nanoparticles (MON) as plasmonic substrate for analytical applications // Rsc Advances. -2016.-V.6,№75.-P.71557-71566.
148. Mendoza S.M., Arfaoui I., Zanarini S., Paolucci F., Rudolf P. Improvements in the characterization of the crystalline structure of acid-terminated

alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) // Langmuir. -2007.-V.23,№2.-P.582-588.

149. Scott T.A.Jr. Refractive Index of Ethanol–Water Mixtures and Density and Refractive Index of Ethanol–Water–Ethyl Ether Mixtures // J. Phys. Chem. -1946.-V.50,№5.-P.406-412.

ПОДЯКИ

Появою дисертації завдячую своїй сім'ї за віру у мої можливості та всебічну підтримку. Велика подяка моєму науковому керівнику – Марченко Олександрю Анатолійовичу за створення всіх умов для проведення досліджень та неоціненний досвід, який він передав впродовж всього нашого з ним знайомства. Особлива подяка Антону Сененку, Ярославі Лопатиній, Артему Васюку за те, що подекуди тяжкі дослідницькі будні наповнювали гумором. Подяка усьому відділу фізичної електроніки Інституту фізики за теплий колектив та неоціненний досвід. За всебічну допомогу у роботі висловлюю подяку Сергію Снегірю, Всеволоду Черепенову та Катерині Волошиній.